

JP04/010085 6636

08.7.2004

PCT/JP2004/010085

REC'D 29 JUL 2004

WIPO

PCT

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2004年 2月16日

出願番号

Application Number:

特願2004-037896

[ST. 10/C]:

[JP2004-037896]

出願人

Applicant(s):

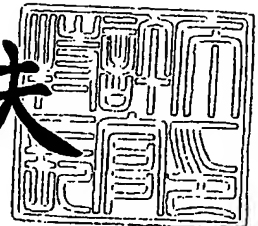
コニカミノルタホールディングス株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3051344

【書類名】 特許願  
【整理番号】 OH0023628  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 5/14  
H05H 1/46  
C23C 16/506

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 井 宏元

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 福田 和浩

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 大石 清

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 清村 貴利

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 間宮 周雄

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 辻 稔夫

【特許出願人】  
【識別番号】 000001270  
【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社  
【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-197799  
【出願日】 平成15年 7月16日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 012265  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス 1 を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス 1 を励起し、基材を励起したガス 1 に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程 1 を少なくとも行う薄膜製造方法において、前記工程 1 の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス 2 を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス 2 を励起し、ガス 1 により形成された薄膜を有する基材を励起したガス 2 に晒す工程 2 を行うことを特徴とする薄膜製造方法。

## 【請求項 2】

前記工程 1 の高周波電界が、第 1 の高周波電界および第 2 の高周波電界を重畳したものであり、ガス 1 が、前記薄膜形成ガスの他に、還元性ガスと 50 体積%以上の窒素とを含有するガスであることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 3】

前記還元性ガスが水素であることを特徴とする請求項 2 に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 4】

前記工程 1 の放電空間が、対向する第 1 電極と第 2 電極で構成され、前記第 1 の高周波電界を前記第 1 電極に印加し、前記第 2 の高周波電界を前記第 2 電極に印加することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 の高周波電界の周波数  $\omega_1$  より前記第 2 の高周波電界の周波数  $\omega_2$  が高く、前記第 1 の高周波電界の強さ  $V_1$ 、前記第 2 の高周波電界の強さ  $V_2$  および放電開始電界の強さ  $IV_1$  との関係が、

$V_1 \geq IV_1 > V_2$  または  $V_1 > IV_1 \geq V_2$  を満たし、

前記第 2 の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 6】

前記工程 2 の高周波電界が、第 3 の高周波電界および第 4 の高周波電界を重畳したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 7】

前記工程 2 の放電空間が、対向する第 3 電極と第 4 電極とで構成され、前記第 3 の高周波電界を前記第 3 電極に印加し、前記第 4 の高周波電界を前記第 4 電極に印加することを特徴とする請求項 6 に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 8】

前記第 1 電極と第 3 電極が同一の電極であることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 9】

前記第 3 の高周波電界の周波数  $\omega_3$  より前記第 4 の高周波電界の周波数  $\omega_4$  が高く、前記第 3 の高周波電界の強さ  $V_3$ 、前記第 4 の高周波電界の強さ  $V_4$  および放電開始電界の強さ  $IV_2$  との関係が、

$V_3 \geq IV_2 > V_4$  または  $V_3 > IV_2 \geq V_4$  を満たし、

前記第 4 の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 10】

前記薄膜が透明導電性薄膜であることを特徴とする請求項 1～9 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

## 【請求項 11】

前記薄膜形成ガスが、インジウム (In)、錫 (Sn)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、アンチモン (Sb)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge) から選ばれる少なくとも一つの金属原子を含有する有機金属化合物であることを

特徴とする請求項 1～10 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 12】

前記工程 1 と前記工程 2 を交互に複数回行うことを特徴とする請求項 1～11 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 13】

前記工程 1 で形成される薄膜の 1 回当たりの堆積膜厚が 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 14】

大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス 1 を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス 1 を励起し、機材を励起したガス 1 に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程 1 を少なくとも行う薄膜製造方法において、前記工程 1 の高周波電界が、第 1 の高周波電界および第 2 の高周波電界を重畳したものであり、

前記第 1 の高周波電界の周波数  $\omega_1$  より前記第 2 の高周波電界の周波数  $\omega_2$  が高く、前記第 1 の高周波電界の強さ  $V_1$ 、前記第 2 の高周波電界の強さ  $V_2$  および放電開始電界の強さ  $IV_1$  との関係が、

$V_1 \geq IV_1 > V_2$  または  $V_1 > IV_1 \geq V_2$  を満たし、

前記第 2 の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$  以上であり、

前記ガス 1 が、前記薄膜形成ガスの他に、還元性ガスと 50 体積%以上の窒素とを含有するガスであり、

前記薄膜形成ガスが有機チタン化合物を含有するガスであり、

前記工程 1 の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス 2 を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス 2 を励起し、ガス 1 により形成された薄膜を有する基材を励起したガス 2 に晒す工程 2 を行うことを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項 15】

前記還元性ガスが水素であることを特徴とする請求項 14 に記載の薄膜製造方法。

【請求項 16】

前記工程 1 の放電空間が、対向する第 1 電極と第 2 電極で構成され、前記第 1 の高周波電界を前記第 1 電極に印加し、前記第 2 の高周波電界を前記第 2 電極に印加することを特徴とする請求項 14 又は 15 に記載の薄膜製造方法。

【請求項 17】

前記工程 2 の高周波電界が、第 3 の高周波電界および第 4 の高周波電界を重畳したものであることを特徴とする請求項 14～16 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 18】

前記工程 2 の放電空間が、対向する第 3 電極と第 4 電極とで構成され、前記第 3 の高周波電界を前記第 3 電極に印加し、前記第 4 の高周波電界を前記第 4 電極に印加することを特徴とする請求項 17 に記載の薄膜製造方法。

【請求項 19】

前記第 1 電極と第 3 電極が同一の電極であることを特徴とする請求項 14～18 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 20】

前記第 3 の高周波電界の周波数  $\omega_3$  より前記第 4 の高周波電界の周波数  $\omega_4$  が高く、前記第 3 の高周波電界の強さ  $V_3$ 、前記第 4 の高周波電界の強さ  $V_4$  および放電開始電界の強さ  $IV_2$  との関係が、

$V_3 \geq IV_2 > V_4$  または  $V_3 > IV_2 \geq V_4$  を満たし、

前記第 4 の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 17～19 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 21】

前記工程 1 と前記工程 2 を交互に複数回行うことを特徴とする請求項 14～20 の何れか

1項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 22】

前記工程 1 で形成される薄膜の 1 回当たりの堆積膜厚が 20 nm 以下であることを特徴とする請求項 14 ～ 21 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 23】

請求項 1 ～ 22 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法により形成された薄膜を有することを特徴とする基材。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜製造方法および形成された薄膜を有する基材

【技術分野】

【0001】

本発明は大気圧プラズマ処理法による薄膜の製造方法および該製造方法により形成された薄膜を有する基材に関する。

【背景技術】

【0002】

希ガスと薄膜形成性ガスの混合ガスを用いて、大気圧プラズマ放電処理を行うことにより、基材上に薄膜を形成する技術が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

従来この方法では、放電ガスとして希ガス以外の安価なガス、例えば、空気成分中の酸素ガス、窒素ガスや二酸化炭素等を使用するには放電を開始する電界の強さ（以下、電界強度とも言う）が高く、従来の高周波電界のもとでは安定な放電が得られず、安定な薄膜を形成することが難しいという問題があった。

【0004】

また、アルゴンを放電ガスとして、パルス化された高周波電界と、パルス化された直流電界とを重畳することによって安定な放電状態を達成でき、安定した薄膜が形成できるという方法が開示（例えば、特許文献2参照。）されている。

【0005】

しかしながら、これらの従来技術では、金属酸化物からなる薄膜を生産速度を速くした場合に十分に品質の高い薄膜を安定して形成することが困難であった。例えば、支持体上 $TiO_2$ や $SiO_2$ のような金属酸化物の薄膜を形成した場合に支持体との接着性が悪かったり、又、金属をドーブした金属酸化物による透明導電膜を形成した場合には、電気抵抗が高く、エッチング処理速度が遅い薄膜となることが判明した。

【0006】

更に、放電する際にアルゴンガス等の希ガスを用いると生産コストが高くなるという課題を有していた。

【特許文献1】 特開2000-303175号公報

【特許文献2】 特開2002-110397号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明に係る課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、

1. 生産速度を速くしても品質の高い薄膜を形成すること、
  2. 低コストで薄膜を形成すること、
- の少なくとも1つを達成することができる薄膜形成方法および該薄膜形成方法を用いて製造された基材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、以下の構成により解決することができた。

【0009】

（請求項1）

大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス1を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス1を励起し、基材を励起したガス1に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程1を少なくとも行う薄膜製造方法において、前記工程1の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、ガス1により形成された薄膜を有する基材を励起したガス2に晒す工程2を行うことを特徴とする薄膜製造方法。

【0010】

(請求項2)

前記工程1の高周波電界が、第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳したものであり、ガス1が、前記薄膜形成ガスの他に、還元性ガスと50体積%以上の窒素とを有するガスであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【0011】

(請求項3)

前記還元性ガスが水素であることを特徴とする請求項2に記載の薄膜製造方法。

【0012】

(請求項4)

前記工程1の放電空間が、対向する第1電極と第2電極で構成され、前記第1の高周波電界を前記第1電極に印加し、前記第2の高周波電界を前記第2電極に印加することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の薄膜製造方法。

【0013】

(請求項5)

前記第1の高周波電界の周波数 $\omega_1$ より前記第2の高周波電界の周波数 $\omega_2$ が高く、前記第1の高周波電界の強さ $V_1$ 、前記第2の高周波電界の強さ $V_2$ および放電開始電界の強さ $I V_1$ との関係が、 $V_1 \geq I V_1 > V_2$ または $V_1 > I V_1 \geq V_2$ を満たし、前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の薄膜製造方法。

【0014】

(請求項6)

前記工程2の高周波電界が、第3の高周波電界および第4の高周波電界を重畳したものであることを特徴とする請求項5に記載の薄膜製造方法。

【0015】

(請求項7)

前記工程2の放電空間が、対向する第3電極と第4電極とで構成され、前記第3の高周波電界を前記第3電極に印加し、前記第4の高周波電界を前記第4電極に印加することを特徴とする請求項6に記載の薄膜製造方法。

【0016】

(請求項8)

前記第1電極と第3電極が同一の電極であることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の薄膜製造方法。

【0017】

(請求項9)

前記第3の高周波電界の周波数 $\omega_3$ より前記第4の高周波電界の周波数 $\omega_4$ が高く、前記第3の高周波電界の強さ $V_3$ 、前記第4の高周波電界の強さ $V_4$ および放電開始電界の強さ $I V_2$ との関係が、 $V_3 \geq I V_2 > V_4$ または $V_3 > I V_2 \geq V_4$ を満たし、前記第4の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項6または7に記載の薄膜製造方法。

【0018】

(請求項10)

前記薄膜が透明導電性薄膜であることを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の薄膜製造方法。

【0019】

(請求項11)

前記薄膜形成ガスが、インジウム (In)、錫 (Sn)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、アンチモン (Sb)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge) であることを特徴とする請求項1～10の何れか1項に記載の薄膜製造方法。

(Ge) から選ばれる少なくとも一つの金属原子を含有する有機金属化合物であることを特徴とする請求項 1～10 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【0020】

(請求項 12)

前記工程 1 と前記工程 2 を交互に複数回行うことを特徴とする請求項 1～11 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【0021】

(請求項 13)

前記工程 1 で形成される薄膜の 1 回当たりの堆積膜厚が 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【0022】

(請求項 14)

大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス 1 を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス 1 を励起し、機材を励起したガス 1 に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程 1 を少なくとも行う薄膜製造方法において、前記工程 1 の高周波電界が、第 1 の高周波電界および第 2 の高周波電界を重畳したものであり、

前記第 1 の高周波電界の周波数  $\omega_1$  より前記第 2 の高周波電界の周波数  $\omega_2$  が高く、前記第 1 の高周波電界の強さ  $V_1$ 、前記第 2 の高周波電界の強さ  $V_2$  および放電開始電界の強さ  $I V_1$  との関係が、

$V_1 \geq I V_1 > V_2$  または  $V_1 > I V_1 \geq V_2$  を満たし、

前記第 2 の高周波電界の出力密度が、 $1 \text{ W/cm}^2$  以上であり、

前記ガス 1 が、前記薄膜形成ガスの他に、還元性ガスと 50 体積%以上の窒素とを含有するガスであり、

前記薄膜形成ガスが有機チタン化合物を含有するガスであり、

前記工程 1 の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス 2 を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス 2 を励起し、ガス 1 により形成された薄膜を有する基材を励起したガス 2 に晒す工程 2 を行うことを特徴とする薄膜製造方法。

【0023】

(請求項 15)

前記還元性ガスが水素であることを特徴とする請求項 14 に記載の薄膜製造方法。

【0024】

(請求項 16)

前記工程 1 の放電空間が、対向する第 1 電極と第 2 電極で構成され、前記第 1 の高周波電界を前記第 1 電極に印加し、前記第 2 の高周波電界を前記第 2 電極に印加することを特徴とする請求項 14 又は 15 に記載の薄膜製造方法。

【0025】

(請求項 17)

前記工程 2 の高周波電界が、第 3 の高周波電界および第 4 の高周波電界を重畳したものであることを特徴とする請求項 14～16 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。

【0026】

(請求項 18)

前記工程 2 の放電空間が、対向する第 3 電極と第 4 電極とで構成され、前記第 3 の高周波電界を前記第 3 電極に印加し、前記第 4 の高周波電界を前記第 4 電極に印加することを特徴とする請求項 17 に記載の薄膜製造方法。

【0027】

(請求項 19)

前記第 1 電極と第 3 電極が同一の電極であることを特徴とする請求項 14～18 の何れか 1 項に記載の薄膜製造方法。



## 【0028】

(請求項20)

前記第3の高周波電界の周波数 $\omega_3$ より前記第4の高周波電界の周波数 $\omega_4$ が高く、前記第3の高周波電界の強さ $V_3$ 、前記第4の高周波電界の強さ $V_4$ および放電開始電界の強さ $IV_2$ との関係が、  
 $V_3 \geq IV_2 > V_4$ または $V_3 > IV_2 \geq V_4$ を満たし、  
前記第4の高周波電界の出力密度が、 $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項17～19の何れか1項に記載の薄膜製造方法。

## 【0029】

(請求項21)

前記工程1と前記工程2を交互に複数回行うことを特徴とする請求項14～20の何れか1項に記載の薄膜製造方法。

## 【0030】

(請求項22)

前記工程1で形成される薄膜の1回当たりの堆積膜厚が $20\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする請求項14～21の何れか1項に記載の薄膜製造方法。

## 【0031】

(請求項23)

請求項1～22の何れか1項に記載の薄膜製造方法により形成された薄膜を有することを特徴とする基材。

## 【発明の効果】

## 【0032】

本発明により、生産速度を速くしても品質の高い薄膜が得られ、低コストで薄膜を形成することが可能となった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0033】

本発明のポイントは、工程1により、薄膜形成ガスの大気圧プラズマ処理により薄膜の形成を行い、続いて工程2により、酸化性雰囲気下の大気圧プラズマ処理により、良質の薄膜を形成することができたものであり、更に下記の諸要件を満たすことにより、高速で低コストの製膜形成が可能となったものである。

## 【0034】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0035】

本発明は、大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス1を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス1を励起し、基材を励起した前記ガス1に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程1を少なくとも行う薄膜製造方法において、

前記工程1の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、薄膜を有する基材を励起したガス2に晒す工程2を行うことで生産速度を速くしても良質の薄膜を形成することができるを見いだしたものである。

## 【0036】

更に、本発明は、大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス1を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス1を励起し、基材を励起した前記ガス1に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程1を少なくとも行う薄膜製造方法において、

前記工程1の高周波電界が、第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳したものであり、

前記第1の高周波電界の周波数 $\omega_1$ より前記第2の高周波電界の周波数 $\omega_2$ が高く、前記第1の高周波電界の強さ $V_1$ 、前記第2の高周波電界の強さ $V_2$ および放電開始電界の強

さが  $IV1$  との関係が、

$V1 \geq IV1 > V2$  または  $V1 > IV1 \geq V2$  を満たし、

前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1\text{ W/cm}^2$  以上であり、

前記ガス1が、前記薄膜形成ガスの他に、還元性ガスと50体積%以上の窒素とを含有するガスであり、

前記薄膜形成ガスが有機チタン化合物を含有するガスであり、

前記工程1の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、ガス1により形成された薄膜を有する基材を励起したガス2に晒す工程2を行うことで、低コストであり、かつ、生産速度を速くしても良質な薄膜を形成することができることを見いだしたものである。

#### 【0037】

本発明において、プラズマ放電処理は、大気圧もしくはその近傍の圧力下で行われるが、大気圧もしくはその近傍の圧力とは  $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$  程度であり、本発明に記載の良好な効果を得るためには、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$  が好ましい。

#### 【0038】

本発明の薄膜製造方法の工程1において、対向電極間（放電空間）に供給するガス1は、少なくとも、電界により励起する放電ガスと、そのエネルギーを受け取ってプラズマ状態あるいは励起状態になり薄膜を形成する薄膜形成ガスを含んでいる。

#### 【0039】

本発明の薄膜製造方法では、ヘリウムやアルゴン等の希ガスの放電ガスでは、薄膜を形成する際の生産コストが放電ガスのコストに依存するところが大きく、本発明においては、放電ガスとして50体積%以上の窒素を含有することが好ましく、更に好ましくは80体積%以上の窒素を含有するものである。また、ガス1には還元性ガスを含有することが薄膜形成速度を向上することができ好ましい。

#### 【0040】

本発明においては、工程1に続いて、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、薄膜を有する基材を励起されたガス2に晒す工程2を行うことが必要である。

#### 【0041】

ガス2には、放電ガスを含有することが好ましく、放電ガスとして好ましくは窒素を50体積%以上含有することがコストの面から好ましい。

#### 【0042】

工程1と工程2を交互に繰り返して処理することが好ましく、工程1と工程2間を基材が往復して処理される方法であっても、工程1と工程2が交互に連続して設置されており、基材がそれらを通して連続処理されるものであってもよい。

#### 【0043】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

#### 【0044】

先ず、工程1について説明する。

#### 【0045】

工程1の高周波電界は、第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳したものであることが好ましく、放電空間が、対向する第1電極と第2電極で構成され、前記第1の高周波電界を前記第1電極に印加し、前記第2の高周波電界を前記第2電極に印加する方法が好ましい。

#### 【0046】

前記第1の高周波電界の周波数  $\omega 1$  より前記第2の高周波電界の周波数  $\omega 2$  が高く、前記第1の高周波電界の強さ  $V1$ 、前記第2の高周波電界の強さ  $V2$  および放電開始電界の強さ  $IV1$  との関係が、

$V1 \geq IV1 > V2$  または  $V1 > IV1 \geq V2$  を満たし、  
前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1\text{ W/cm}^2$ 以上であることが好ましい。

【0047】

重畳する高周波電界が、ともにサイン波である場合は、第1の高周波電界の周波数 $\omega_1$ と該周波数 $\omega_1$ より高い第2の高周波電界の周波数 $\omega_2$ とを重ね合わせた成分となり、その波形は周波数 $\omega_1$ のサイン波上に、それより高い周波数 $\omega_2$ のサイン波が重なった鋸歯状の波形となる。

【0048】

本発明において、放電開始電界の強さとは、実際の薄膜形成方法に使用される放電空間（電極の構成など）および反応条件（ガス条件など）において放電を開始することの出来最低電界の強さを指す。放電開始電界の強さは、放電空間に供給されるガス種や電極の誘電体種または電極間距離などによって多少変動するが、同じ放電空間においては、放電ガスの放電開始電界の強さに支配される。

【0049】

上記で述べたような高周波電界を放電空間に印加することによって、薄膜形成可能な放電を起こし、薄膜形成に必要な高密度プラズマを発生することが出来ると推定される。

【0050】

上記ではサイン波の連続波の重畳について説明したが、これに限られるものではなく、両方パルス波であっても、一方が連続波でもう一方がパルス波であってもよい。また、更に第3の電界を有していてもよい。

【0051】

ここで、本発明でいう高周波電界の強さ（印加電界強度）と放電開始電界の強さは、下記の方法で測定されたものをいう。

【0052】

高周波電界の強さ $V1$ 及び $V2$ （単位： $\text{kV/mm}$ ）の測定方法：

各電極部に高周波電圧プローブ（P6015A）を設置し、該高周波電圧プローブの出力信号をオシロスコープ（Tektronix社製、TDS3012B）に接続し、電界の強さを測定する。

【0053】

放電開始電界の強さ $IV$ （単位： $\text{kV/mm}$ ）の測定方法：

電極間に放電ガスを供給し、この電極間の電界の強さを増大させていき、放電が始まる電界の強さを放電開始電界の強さ $IV$ と定義する。測定器は上記高周波電界の強さ測定と同じである。

【0054】

このような放電条件をとることにより、例えば窒素ガスのように放電開始電界の強さが高い放電ガスでも、放電を開始し、高密度で安定なプラズマ状態を維持出来、高速に薄膜形成を行うことが出来るのである。

【0055】

上記の測定により放電ガスを窒素ガスとした場合、その放電開始電界の強さ $IV$ （ $1/2\text{ Vpp}$ ）は $3.7\text{ kV/mm}$ 程度であり、従って、上記の関係において、第1の高周波電界の強さを、 $V1 \geq 3.7\text{ kV/mm}$ として印加することによって窒素ガスを励起し、プラズマ状態にすることが出来る。

【0056】

ここで、第1電源の周波数としては、 $200\text{ kHz}$ 以下が好ましく用いられる。またこの電界波形としては、連続波でもパルス波でもよい。下限は $1\text{ kHz}$ 程度が望ましい。

【0057】

一方、第2電源の周波数としては、 $800\text{ kHz}$ 以上が好ましく用いられる。この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は $200\text{ MHz}$ 程度が望ましい。

【0058】

このような2つの電源から高周波電界を印加することは、第1の高周波電界によって高い放電開始電界の強さを有する放電ガスの放電を開始するのに必要であり、また第2の高周波電界の高い周波数および高い出力密度によりプラズマ密度を高くして緻密で良質な薄膜を形成することが本発明の重要な点である。

#### 【0059】

また、第1の高周波電界の出力密度を高くすることで、放電の均一性を維持したまま、第2の高周波電界の出力密度を向上させることができる。これにより、更なる均一高密度プラズマが生成でき、更なる製膜速度の向上と、膜質の向上が両立出来る。

#### 【0060】

上述のように、対向電極の間で放電させ、前記対向電極間に導入した薄膜形成ガスを含むガス1をプラズマ状態とし、前記対向電極間に静置あるいは電極間を移送される基材を励起されたガス1に晒すことによって、該基材上に先ず薄膜を形成させるものである。

#### 【0061】

次に、工程2について説明する。

#### 【0062】

本発明においては、基材上に薄膜を形成する前記工程1に続いて、酸化性ガスを含有するガス2を大気圧プラズマにより励起し、励起された前記ガス2に前記薄膜を晒す工程2を行うことが必要である。これにより、生産速度を速くしても高性能な薄膜を形成することができる。

#### 【0063】

工程2の高周波電界も、第3の高周波電界および第4の高周波電界を重畳したものであることが好ましく、放電空間が、対向する第3電極と第4電極で構成され、前記第3の高周波電界を前記第3電極に印加し、前記第4の高周波電界を前記第4電極に印加する方法が好ましい。これにより緻密で良質な薄膜が得られる。

#### 【0064】

前記第3の高周波電界の周波数 $\omega_3$ より前記第4の高周波電界の周波数 $\omega_4$ が高く、前記第3の高周波電界の強さ $V_3$ 、前記第4の高周波電界の強さ $V_4$ および放電開始電界の強さ $IV_2$ との関係が、 $V_3 \geq IV_2 > V_4$ または $V_3 > IV_2 \geq V_4$ を満たし、前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上であることが良質な薄膜が得られる点で好ましい。

#### 【0065】

第3の高周波電界および第4の高周波電界を供給する第3電源、第4電源及び第3電極、第4電極、その他印加方法等は、前記工程1の第1の高周波電界、第2の高周波電界において用いたものと同様の方法が適用できる。

#### 【0066】

〈電極間ギャップ〉

対向する第1電極と第2電極及び第3電極と第4電極の電極間距離は、電極の一方に誘電体を設けた場合、該誘電体表面ともう一方の電極の導電性の金属質母材表面との最短距離のことを言い、双方の電極に誘電体を設けた場合、誘電体表面同士の距離の最短距離のことを言う。電極間距離は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電界の強さ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.1～5mmが好ましく、特に好ましくは0.5～2mmである。

#### 【0067】

〈容器〉

本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置は、外気の影響を避けるため、全体を1つの容器に納めるか、或いは工程1及び工程2を別々の容器に納めることが好ましい。容器としてはパイレックス(R)ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレ

スチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとつてもよい。

# 【0068】

## 〈電源〉

本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置に設置する第1電源（高周波電源）および第3電源（高周波電源）としては、

メーカー	周波数	製品名
神鋼電機	3 kHz	SPG3-4500
神鋼電機	5 kHz	SPG5-4500
春日電機	15 kHz	AGI-023
神鋼電機	50 kHz	SPG50-4500
ハイデン研究所	100 kHz *	PHF-6k
パール工業	200 kHz	CF-2000-200k
パール工業	400 kHz	CF-2000-400k

等の市販のものを挙げることが出来、何れも使用することが出来る。

# 【0069】

また、第2電源（高周波電源）及び第4電源（高周波電源）としては、

メーカー	周波数	製品名
パール工業	800 kHz	CF-2000-800k
パール工業	2 MHz	CF-2000-2M
パール工業	13.56 MHz	CF-5000-13M
パール工業	27 MHz	CF-2000-27M
パール工業	150 MHz	CF-2000-150M

等の市販のものを挙げることが出来、何れも好ましく使用出来る。

# 【0070】

なお、上記電源のうち、\*印はハイデン研究所インパルス高周波電源（連続モードで100 kHz）である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。

# 【0071】

## 〈電力〉

本発明において、対向する電極間に印加する電界の、第2電極（第2の高周波電界）および第4電極（第4の高周波電界）の出力密度は、 $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上を印加し、プラズマを発生させ、エネルギーをガス1又はガス2に与える。第2電極に供給する電力の上限値としては、好ましくは $50\text{ W}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $20\text{ W}/\text{cm}^2$ である。下限値は、好ましくは $1.2\text{ W}/\text{cm}^2$ である。なお、放電面積（ $\text{cm}^2$ ）は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。

# 【0072】

また、第1電極（第1の高周波電界）および第3電極（第3の高周波電界）にも、出力密度が $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上の電界を印加することにより、第2の高周波電界の均一性を維持したまま、出力密度を向上させることが出来る。これにより、更なる均一高密度プラズマを生成出来、更なる製膜速度の向上と膜質の向上が両立出来る。好ましくは $5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上である。第1電極および第3電極に印加する出力密度の上限値は、好ましくは $50\text{ W}/\text{cm}^2$ である。

# 【0073】

## 〈電流値〉

このとき、第1の高周波電界の電流 $I_1$ と第2の高周波電界の電流 $I_2$ との関係は、 $I_1 < I_2$ となることが好ましい。 $I_1$ は好ましくは $0.3\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 20\text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、 $I_2$ は、好ましくは $10\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $20\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mA}/\text{cm}^2$ である。

# 【0074】

また、第3の高周波電界の電流  $I_3$  と第4の高周波電界の電流  $I_4$  との関係は  $I_3 < I_4$  となることが好ましい。 $I_3$  は、好ましくは  $0.3 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは  $1.0 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$  である。また、第4の高周波電界の電流  $I_4$  は、好ましくは  $10 \text{ mA/cm}^2 \sim 1000 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは  $20 \text{ mA/cm}^2 \sim 500 \text{ mA/cm}^2$  である。

#### 【0075】

##### 〈波形〉

ここで高周波電界の波形としては、特に限定されない。連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モード等があり、そのどちらを採用してもよいが、少なくとも第2電極側（第2の高周波電界）は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。

#### 【0076】

##### 〈電極〉

このような大気圧プラズマによる薄膜形成法に使用する電極は、構造的にも、性能的にも過酷な条件に耐えられるものでなければならない。このような電極としては、金属質母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。

#### 【0077】

本発明に使用する誘電体被覆電極においては、様々な金属質母材と誘電体との間に特性が合うものが好ましく、その一つの特性として、金属質母材と誘電体との線熱膨張係数の差が  $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下となる組み合わせのものである。好ましくは  $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下、更に好ましくは  $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下、更に好ましくは  $2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下である。なお、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

#### 【0078】

線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性の金属質母材と誘電体との組み合わせとしては、

- 1: 金属質母材が純チタンまたはチタン合金で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 2: 金属質母材が純チタンまたはチタン合金で、誘電体がガラスライニング
- 3: 金属質母材がステンレススチールで、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 4: 金属質母材がステンレススチールで、誘電体がガラスライニング
- 5: 金属質母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 6: 金属質母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がガラスライニング
- 7: 金属質母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 8: 金属質母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がガラスライニング等がある。線熱膨張係数の差という観点では、上記1項または2項および5～8項が好ましく、特に1項が好ましい。

#### 【0079】

本発明において、金属質母材は、上記の特性からはチタンまたはチタン合金が特に有用である。金属質母材をチタンまたはチタン合金とすることにより、また誘電体を上記とすることにより、使用中の電極の劣化、特にひび割れ、剥がれ、脱落等がなく、過酷な条件での長時間の使用に耐えることが出来る。

#### 【0080】

本発明に有用な電極の金属質母材は、チタンを70質量%以上含有するチタン合金またはチタン金属である。本発明において、チタン合金またはチタン金属中のチタンの含有量は、70質量%以上であれば、問題なく使用出来るが、好ましくは80質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食性チタン、高力チタン等として一般に使用されているものを用いることが出来る。工業用純チタンとしては、TIA、TIB、TIC、TID等を挙げることが出来、何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99質量%以上を有している。耐食性チタン合金とし

ては、T15PBを好ましく用いることが出来、上記含有原子の他に鉛を含有しており、チタン含有量としては、98質量%以上である。また、チタン合金としては、鉛を除く上記の原子の他に、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有しているT64、T325、T525、TA3等を好ましく用いることが出来、これらのチタン含有量としては、85質量%以上を含有しているものである。これらのチタン合金またはチタン金属はステンレススチール、例えばAISI316に比べて、熱膨張係数が1/2程度小さく、金属質母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることが出来る。

#### 【0081】

一方、誘電体の求められる特性としては、具体的には、比誘電率が6~45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

#### 【0082】

または、上述のような大電力に耐える仕様の一つとして、誘電体の空隙率が10体積%以下、好ましくは8体積%以下であることで、好ましくは0体積%を越えて5体積%以下である。なお、誘電体の空隙率は、BET吸着法や水銀ポロシメーターにより測定することが出来る。後述の実施例においては、島津製作所製の水銀ポロシメーターにより金属質母材に被覆された誘電体の破片を用い、空隙率を測定する。誘電体が、低い空隙率を有することにより、高耐久性が達成される。このような空隙を有しつつも空隙率が低い誘電体としては、後述の大気プラズマ溶射法等による高密度、高密着のセラミックス溶射被膜等を挙げることが出来る。更に空隙率を下げるためには、封孔処理を行うことが好ましい。

#### 【0083】

上記、大気プラズマ溶射法は、セラミックス等の微粉末、ワイヤ等をプラズマ熱源中に投入し、熔融または半熔融状態の微粒子として被覆対象の金属質母材に吹き付け、皮膜を形成させる技術である。プラズマ熱源とは、分子ガスを高温にし、原子に解離させ、更にエネルギーを与えて電子を放出させた高温のプラズマガスである。このプラズマガスの噴射速度は大きく、従来のアーク溶射やフレイム溶射に比べて、溶射材料が高速で金属質母材に衝突するため、密着強度が高く、高密度な被膜を得ることが出来る。詳しくは、特開2000-301655号に記載の高温被曝部材に熱遮蔽皮膜を形成する溶射方法を参照することが出来る。この方法により、上記のような被覆する誘電体（セラミック溶射膜）の空隙率にすることが出来る。

#### 【0084】

また、大電力に耐える別の好ましい仕様としては、誘電体の厚みが0.5~2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。

#### 【0085】

誘電体の空隙率をより低減させるためには、上記のようにセラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)を主成分として含有するものが好ましい。

#### 【0086】

封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするものの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。

#### 【0087】

ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー



処理としては、熱硬化（好ましくは200℃以下）や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。

#### 【0088】

本発明に係る誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は60モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の $\text{SiO}_x$ （ $x$ は2以下）含有量が60モル%以上であることが好ましい。硬化後の $\text{SiO}_x$ 含有量は、XPS（X線光電子分光法）により誘電体層の断層を分析することにより測定する。

#### 【0089】

本発明の薄膜形成方法に係る電極においては、電極の少なくとも基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ（ $R_{\text{max}}$ ）が $10\mu\text{m}$ 以下になるように調整することが、本発明に記載の効果を得る観点から好ましいが、更に好ましくは、表面粗さの最大値が $8\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは、 $7\mu\text{m}$ 以下に調整することである。このように誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことが出来、放電状態を安定化出来ること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、且つ、高精度で、耐久性を大きく向上させることが出来る。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材と接する側の誘電体において行われることが好ましい。更にJIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ（ $R_a$ ）は $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0090】

本発明に使用する誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい仕様としては、耐熱温度が $100^\circ\text{C}$ 以上であることである。更に好ましくは $120^\circ\text{C}$ 以上、特に好ましくは $150^\circ\text{C}$ 以上である。また上限は $500^\circ\text{C}$ である。なお、耐熱温度とは、大気圧プラズマ処理で用いられる電圧において絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

#### 【0091】

次に、放電空間に供給するガスについて説明する。

#### 【0092】

〈ガス1〉

工程1に供給するガス1は、少なくとも放電ガスおよび薄膜形成ガスを含有する。放電ガスと薄膜形成ガスは混合して供給してもよいし、別々に供給してもかまわない。

#### 【0093】

放電ガスとは、薄膜形成可能なグロー放電を起こすことの出来るガスである。放電ガスとしては、窒素、希ガス、空気、水素ガス、酸素などがあり、これらを単独で放電ガスとして用いても、混合して用いてもかまわない。本発明において、放電ガスとしてコストの点で好ましいのは窒素である。放電ガスの50～100体積%が窒素ガスであることが好ましい。このとき、放電ガスとして窒素以外の放電ガスとしては、希ガスを50体積%未満含有することが好ましい。また、放電ガスの量は、放電空間に供給する全ガス量に対し、90～99.9体積%含有することが好ましい。

#### 【0094】

更に、ガス1は還元性ガスを含有することが好ましく、還元性ガスとしては、水素、アンモニア等が挙げられるが、特に好ましくは水素である。放電空間に供給する全ガス量中、還元性ガスを0.01～10.0体積%含有することが好ましい。これにより製膜速度を向上することができる。

#### 【0095】



## 〈薄膜形成ガス〉

薄膜形成ガスとは、それ自身が励起して活性となり、基材上に化学的に堆積して薄膜を形成する原料のことである。

## 【0096】

本発明に使用する薄膜形成ガスとしては、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物等を挙げることが出来る。

## 【0097】

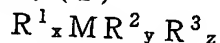
薄膜形成ガスに使用する有機金属化合物、金属ハロゲン化物、金属水素化合物の金属として、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Ir、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を挙げることが出来る。

## 【0098】

本発明に有用な有機金属化合物は下記の一般式 (I) で示すものが好ましい。

## 【0099】

一般式 (I)



式中、Mは上記金属を表し、 $R^1$ はアルキル基、 $R^2$ はアルコキシ基、 $R^3$ は $\beta$ -ジケトン錯体基、 $\beta$ -ケトカルボン酸エステル錯体基、 $\beta$ -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基 (ケトオキシ錯体基) から選ばれる基であり、金属Mの価数をmとした場合、 $x+y+z=m$ であり、 $x=0\sim m$ 、または $x=0\sim m-1$ であり、 $y=0\sim m$ 、 $z=0\sim m$ で、何れも0または正の整数である。 $R^1$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることが出来る。 $R^2$ のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基等を挙げることが出来る。またアルキル基の水素原子をフッ素原子に置換したのもよい。 $R^3$ の $\beta$ -ジケトン錯体基、 $\beta$ -ケトカルボン酸エステル錯体基、 $\beta$ -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基 (ケトオキシ錯体基) から選ばれる基としては、 $\beta$ -ジケトン錯体基として、例えば、2, 4-ペンタンジオン (アセチルアセトンあるいはアセトアセトンともいう)、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサメチル-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン等を挙げることが出来、 $\beta$ -ケトカルボン酸エステル錯体基とプロピルエステル、トリメチルアセト酢酸エチル、トリフルオロアセト酢酸メチル等を挙げることが出来、 $\beta$ -ケトカルボン酸として、例えば、アセト酢酸、トリメチルアセト酢酸等 (ケトオキシ錯体基)、プロピオニルオキシ基、ブチリロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等を挙げることが出来る。これらの基の炭素原子数は、上記例有機金属示化合物を含んで、18以下が好ましい。また例示にもあるように直鎖または分岐のもの、また水素原子をフッ素原子に置換したのもよい。

## 【0100】

本発明において取り扱いの問題から、爆発の危険性の少ない有機金属化合物が好ましく、分子内に少なくとも一つ以上の酸素を有する有機金属化合物が好ましい。このようなものとして $R^2$ のアルコキシ基を少なくとも一つを含有する有機金属化合物、また $R^3$ の $\beta$ -ジケトン錯体基、 $\beta$ -ケトカルボン酸エステル錯体基、 $\beta$ -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基 (ケトオキシ錯体基) から選ばれる基を少なくとも一つ有する金属化合物が好ましい。

## 【0101】

本発明において、特に好ましい金属化合物の金属としては、上記のうちSi (珪素)、Ti (チタン)、Sn (錫)、Zn (亜鉛)、In (インジウム) 及びAl (アルミニウム)

ム)であり、これらの金属と結合する金属化合物のうち、上記一般式(I)で示した有機金属化合物が好ましい。

#### 【0102】

##### 〈ガス2〉

工程2の放電空間に供給するガス2には、酸化性ガスを含有することが必要であり、放電ガスを含有することが好ましい。本発明は工程2を行うことにより、優れた性能を有する薄膜を形成することができたものである。酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素等を挙げることが出来るが、酸素、オゾンおよび一酸化炭素等が好ましく、これらから選択される成分を放電ガスと混合させるのが好ましく、酸化性ガスの含有量はガス全量に対して0.0001~30体積%含有させることが好ましく、更に0.001~15体積%、特に0.01~10体積%含有させることが好ましい。また、透明導電膜を形成する場合は5体積%以下含有させることが好ましく、それによって緻密で良質な薄膜を形成することが出来る。

#### 【0103】

##### 〈機能性薄膜と化合物〉

本発明の薄膜製造方法においては、上記のような有機金属化合物、金属ハロゲン化物、金属水素化合物等の金属化合物を、好ましくは放電ガスと共に使用して、工程1の薄膜形成を行い、更に工程2のプラズマで励起された酸化処理を施すことにより様々な高機能性の薄膜を得ることが出来る。本発明の薄膜の例を以下に示すが、本発明はこれらに限られるものではない。

#### 【0104】

誘電体保護膜:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$

透明導電膜:  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$

エレクトロクロミック膜:  $\text{WO}_3$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$

磁気記録膜:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlO}_3$

選択性透過膜:  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$

反射防止膜:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$

尚、酸化物の酸化度はあくまでも一例であり、金属との組成比は適宜変化して良い。また、薄膜には、上記金属化合物以外に、炭素化合物、窒素化合物、水素化合物等の不純物が含有されてもよい。

#### 【0105】

##### 〈反射防止膜〉

ここで、上記の高機能膜のうち反射防止膜(層)及び反射防止膜を積層した反射防止フィルム及び透明導電フィルムについて詳細に説明する。

#### 【0106】

本発明に有用な高機能膜のうちの反射防止フィルムの反射防止層は中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層それぞれの薄膜が積層されたものである。

#### 【0107】

本発明に係る反射防止層薄膜形成性用のガス材料において、高屈折率層を形成するチタン化合物、中屈折率層を形成する錫化合物、低屈折率層を形成する珪素化合物について述べる。反射防止層を有する反射防止フィルムは、各屈折率層を基材上に直接または他の層を介して積層して得られるものであるが、積層は、例えば、図3のような大気圧プラズマ処理装置を、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の順に3層を積層するために、直列に3基並べて連続的に処理することが出来る。この連続的積層処理は品質の安定や生産性の向上等から本発明の薄膜の形成に適している。本発明において、反射防止層の上に防汚層を設ける場合には、上記のプラズマ処理装置を更にもう1基続けて4基並べて、最後に防汚層を積層してもよい。また、反射防止層を設ける前に、基材の上に予めハードコート層や防眩層を塗布によって設けてもよく、また、その裏側に予めバックコート層を塗布によ

#### 【0108】

本発明に有用な反射防止フィルムの反射防止層薄膜形成ガスには、適切な屈折率を得ることの出来る化合物であれば制限なく使用出来るが、本発明において、高屈折率層薄膜形成ガスとしてはチタン化合物を、中屈折率層薄膜形成ガスとしては錫化合物またはチタン化合物と珪素化合物の混合物（または高屈折率形成用のチタン化合物で形成した層と低屈折率層を形成する珪素化合物で形成した層を積層してもよい）を、また低屈折率層薄膜形成ガスとしては珪素化合物、フッ素化合物、あるいは珪素化合物とフッ素化合物の混合物を好ましく用いることが出来る。これらの化合物を屈折率を調節するために、何れかの層の薄膜形成ガスとして2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0109】

本発明に有用な中屈折率層薄膜形成ガスに用いる錫化合物としては、有機錫化合物、錫水素化合物、ハロゲン化錫等であり、有機錫化合物としては、例えば、ジブチルジエトキシ錫、ブチル錫トリス（2，4-ペンタンジオナート）、テトラエトキシ錫、メチルトリエトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、トリイソプロピルエトキシ錫、エチルエトキシ錫、メチルメトキシ錫、イソプロピルイソプロポキシ錫、テトラブトキシ錫、ジエトキシ錫、ジメトキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジブトキシ錫、ジブチリロキシ錫、ジエチル錫、テトラブチル錫、錫ビス（2，4-ペンタンジオナート）、エチル錫アセトアセトナート、エトキシ錫（2，4-ペンタンジオナート）、ジメチル錫ジ（2，4-ペンタンジオナート）、ジアセトメチルアセタート錫、ジアセトキシ錫、ジブトキシジアセトキシ錫、ジアセトオキシ錫ジアセトアセトナート等、ハロゲン化錫としては、二塩化錫、四塩化錫等を挙げる事が出来、何れも本発明において、好ましく用いることが出来る。また、これらの薄膜形成ガスを2種以上同時に混合して使用してもよい。なお、このようにして、形成された酸化錫層は表面比抵抗値を  $1 \times 10^{11} \Omega / \text{cm}^2$  以下に下げることが出来るため、帯電防止層としても有用である。

#### 【0110】

本発明に有用な高屈折率層薄膜形成ガスに使用するチタン化合物としては、有機チタン化合物、チタン水素化合物、ハロゲン化チタン等があり、有機チタン化合物としては、例えば、トリエトキシチタン、トリメトキシチタン、トリイソプロポキシチタン、トリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルジメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、メチルトリエイソプロポキシチタン、トリエチルチタン、トリイソプロピルチタン、トリブチルチタン、テトラエチルチタン、テトライソプロピルチタン、テトラブチルチタン、テトラジメチルアミノチタン、ジメチルチタンジ（2，4-ペンタンジオナート）、エチルチタントリ（2，4-ペンタンジオナート）、チタントリス（2，4-ペンタンジオナート）、チタントリス（アセトメチルアセタート）、トリアセトキシチタン、ジプロポキシプロピオニルオキシチタン等、ジブチリロキシチタン、チタン水素化合物としてはモノチタン水素化合物、ジチタン水素化合物等、ハロゲン化チタンとしては、トリクロロチタン、テトラクロロチタン等を挙げる事が出来、何れも本発明において好ましく用いることが出来る。またこれらの薄膜形成ガスを2種以上を同時に混合して使用することが出来る。

#### 【0111】

本発明に有用な低屈折率層薄膜形成ガスに使用する珪素化合物としては、有機珪素化合物、珪素水素化合物、ハロゲン化珪素化合物等を挙げる事が出来、有機珪素化合物としては、例えば、テトラエチルシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラブチルシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルシランジ（2，4-ペンタンジオナート）、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等、珪素水素化合物としては、テトラ水素化シラン、ヘキサ水素化ジシラン等、ハロゲン化珪素化合物としては、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン等を挙げる事が出来、何れも本発明において好ましく用いることが出来る。また、前記フッ素化合物を使用することが出来る。これらの薄膜形成ガスを2種以上を同時に混合して使用することが出来る。また、屈折率の微調整

にこれら錫化合物、チタン化合物、珪素化合物を適宜2種以上同時に混合して使用してもよい。

#### 【0112】

上記の有機錫化合物、有機チタン化合物または有機珪素化合物は、取り扱い上の観点から金属水素化合物、アルコキシ金属が好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、アルコキシ金属が好ましく用いられる。また、上記の有機錫化合物、有機チタン化合物または有機珪素化合物を放電空間である電極間に導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体何れの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入出来るが、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。有機錫化合物、有機チタン化合物または有機珪素化合物を加熱により気化して用いる場合、テトラエトキシ金属、テトライソプロポキシ金属などの常温で液体で、沸点が200℃以下である金属アルコキシドが反射防止膜の形成に好適に用いられる。上記アルコキシ金属は、溶媒によって希釈して使用されても良く、この場合、希ガス中へ気化器等により気化して混合ガスに使用すればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。

#### 【0113】

薄膜形成ガスは、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、ガス1中の含有率は、0.01~10体積%で有することが好ましいが、更に好ましくは、0.01~1体積%である。

#### 【0114】

〈反射防止層の屈折率〉

なお、中屈折率層については、上記珪素化合物、上記チタン化合物または上記錫化合物を、目標とする屈折率に合わせて適宜混合することによっても得ることが出来る。

#### 【0115】

なお、各屈折率層の好ましい屈折率と膜厚は、例えば、中屈折率層の酸化錫層では屈折率として1.6~1.8、また膜厚として50~70nm程度、高屈折率層の酸化チタンの酸化珪素層では屈折率として1.9~2.4、また膜厚として80~150nm程度、低屈折率層ある。

#### 【0116】

〈透明導電膜〉

次に、本発明に有用な高機能膜の他の例として透明導電膜を有する薄膜の形成について説明する。

#### 【0117】

前述の反射防止層を形成する際に使用する有機金属化合物の金属成分がインジウム等の透明性と導電性を有する薄膜を形成するという点が若干異なるが、有機基についてはほぼ同じような成分が用いられる。

#### 【0118】

透明導電膜を形成する好ましい有機金属化合物の金属は、インジウム(In)、亜鉛(Zn)及び錫(Sn)から選ばれる少なくとも1種の金属である。

#### 【0119】

得られる透明導電膜は、例えば、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOの酸化物膜、またはSbドープSnO<sub>2</sub>、FドープSnO<sub>2</sub>(FTO)、AlドープZnO、SnドープIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)等ドーパントによるドーピングした複合酸化物を挙げることが出来、これらから選ばれる少なくとも一つを主成分とするアモルファス膜が好ましい。

#### 【0120】

本発明において、好ましい有機金属化合物の例としては、インジウムトリス(2,4-ペンタンジオナート)、インジウムトリス(ヘキサフルオロペンタンジオナート)、インジウムトリアセトアセタート、トリアセトキシインジウム、ジエトキシアセトキシインジ

ウム、トリイソプロポキシインジウム、ジエトキシインジウム (1, 1, 1-トリフルオロペンタンジオナート)、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート) インジウム、エトキシインジウムビス (アセトメチルアセタート)、ジ (n) ブチル錫ビス (2, 4-ペンタンジオナート)、ジ (n) ブチルジアセトキシ錫、ジ (t) ブチルジアセトキシ錫、テトライソプロポキシ錫、テトラ (i) ブトキシ錫、ビス (2, 4-ペンタンジオナート) 亜鉛等を挙げることが出来る。これらの有機金属化合物は一般に市販 (例えば、東京化成工業 (株) 等から) されている。

#### 【0121】

##### 〈ドーピング〉

本発明においては、上記分子内に少なくとも1つの酸素原子を有する有機金属化合物の他に、該有機金属化合物から形成された透明導電膜の導電性を更に高めるために該透明導電膜をドーピングすることが好ましく、薄膜形成ガスとしての該有機金属化合物とドーピング用有機金属化合物ガスを同時に混合して用いることが好ましい。ドーピングに用いられる有機金属化合物またはフッ素化合物の薄膜形成ガスとしては、例えば、トリイソプロポキシアルミニウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナート) ニッケル、ビス (2, 4-ペンタンジオナート) マンガン、イソプロポキシボロン、トリ (n) ブチルアンチモン、ジ (n) ブチルビス (2, 4-ペンタンジオナート) 錫、ジ (n) ブチルジアセトキシ錫、ジ (t) ブチルジアセトキシ錫、テトライソプロポキシ錫、テトラブチル錫、亜鉛ジ (2, 4-ペンタンジオナート)、六フッ化プロピレン、八フッ化シクロブタン、四フッ化メタン等を挙げることが出来る。

#### 【0122】

前記透明導電膜を形成するに必要な有機金属化合物と上記ドーピング用の薄膜形成ガスの比は、製膜する透明導電膜の種類により異なるが、例えば、酸化インジウムに錫をドーピングして得られるITO膜においては、InとSnの比の原子数比が100:0.1~100:15の範囲になるように薄膜形成ガス量を調整することが必要である。好ましくは、100:0.5~100:10になるよう調整する。酸化錫にフッ素をドーピングして得られる透明導電膜 (FTO膜という) においては、得られたFTO膜のSnとFの比の原子数比が100:0.01~100:50の範囲になるよう薄膜形成ガスの量比を調整することが好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系アモルファス透明導電膜においては、InとZnの比の原子数比が100:50~100:5の範囲になるよう薄膜形成ガスの量比を調整することが好ましい。In:Sn比、Sn:F比及びIn:Zn比の各原子数比はXPS測定によって求めることが出来る。

#### 【0123】

本発明において、透明導電膜形成ガスは、混合ガスに対し、0.01~10体積%含有させることが好ましい。

#### 【0124】

##### 〈基材〉

本発明に用いられる基材としては、板状、シート状またはフィルム状の平面形状のもの、あるいはレンズその他成形物等の立体形状のもの等の薄膜をその表面に形成出来るものであれば特に限定はない。基材が静置状態でも移送状態でもプラズマ状態の混合ガスに晒され、均一の薄膜が形成されるものであれば基材の形態または材質には制限ない。形態的には平面形状、立体形状でもよく、平面形状のものとしては、ガラス板、樹脂フィルム等を挙げることが出来る。材質的には、ガラス、樹脂、陶器、金属、非金属等様々のものを使用出来る。具体的には、ガラスとしては、ガラス板やレンズ等、樹脂としては、樹脂レンズ、樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂板等を挙げることが出来る。

#### 【0125】

樹脂フィルムは本発明に係る大気圧プラズマ放電処理装置の電極間または電極の近傍を連続的に移送させて透明導電膜を形成することが出来るので、スパッタリングのような真空系のバッチ式ではないので、大量生産に向き、連続的な生産性の高い方式として好適である。

## 【0126】

樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂レンズ、樹脂成形物等成形物の材質としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートのようなセルロースエステル、ポリエチレンテレフレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリメチルアクリレート、アクリレートコポリマー等を挙げることが出来る。

## 【0127】

これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することも出来る。中でもゼオネックスやゼオノア（日本ゼオン（株）製）、非晶質シクロポリオレフィン樹脂フィルムのARTON（ジェイエスアール（株）製）、ポリカーボネートフィルムのピュアエース（帝人（株）製）、セルローストリアセテートフィルムのコニカタックKC4UX、KC8UX（コニカ（株）製）などの市販品を好ましく使用することが出来る。更に、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延製膜、溶融押し出し製膜等の条件、更には縦、横方向に延伸条件等を適宜設定することにより使用することが出来るものを得ることが出来る。

## 【0128】

これらのうち光学的に等方性に近いセルロースエステルフィルムが本発明の光学素子に好ましく用いられる。セルロースエステルフィルムとしては、上記のようにセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるものの一つである。セルローストリアセテートフィルムとしては市販品のコニカタックKC4UX等が有用である。

## 【0129】

これらの樹脂の表面にゼラチン、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂等を塗設したものも使用出来る。またこれら樹脂フィルムの薄膜側に防眩層、クリアハードコート層、バリア層、防汚層等を設けてもよい。また、必要に応じて接着層、アルカリバリアコート層、ガスバリア層や耐溶剤性層等を設けてもよい。

## 【0130】

また、本発明に用いられる基材は、上記の記載に限定されない。フィルム形状のもの基材膜厚としては10～1000 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは40～200 $\mu$ mである。

## 【0131】

以下、図をもって本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置を説明する。

## 【0132】

図1は、本発明に好ましく用いられる平板電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略構成図である。工程1（図中、一点鎖線で囲まれた領域、以下同様である）では、移動架台電極（第1電極）8と角形電極（第2電極）7により対向電極（放電空間）が形成され、該電極間に高周波電界が印加され、放電ガス11及び薄膜形成ガス12を含有するガス1がガス供給管15を通して供給され、角形電極7に形成されたスリット5を通り放電空間に流出し、ガス1を放電プラズマにより励起し、移動架台電極8上に置かれた基材4の表面を励起されたガス1（図中、37）に晒すことにより、基材表面に薄膜が形成される。

## 【0133】

次に、基材4は移動架台電極8と共に工程2（図中、二点鎖線で囲まれた領域、以下同様である）に除々に移動する。図1においては、工程1の第1電極と工程2の第3電極が



共通電極となり、工程 1 の第 1 電源と工程 2 の第 3 電源が共通電源となる。

【0134】

工程 2 では、移動架台電極（第 3 電極）8 と角形電極（第 4 電極）3 とにより対向電極（放電空間）が形成され、該対向電極間に高周波電界が印加され、放電ガス 13 及び酸化性ガス 14 を含有するガス 2 がガス供給管 16 を通して供給され、角形電極 3 に形成されたスリット 6 を通り放電空間に流出し、放電プラズマにより励起され、移動架台電極 8 上に置かれた基材 4 の表面を励起されたガス 2（図中、38）に晒すことにより、基材表面の薄膜が酸化処理される。移動架台電極 8 には支持台 9 上を定速で移動、停止することが可能な移動手段（不図示）を有している。

【0135】

また、ガス 2 の温度を調整するため、供給パイプ 16 の途中に温度調節手段 17 を有することが好ましい。

【0136】

この工程 1 の薄膜形成と工程 2 の酸化処理工程間を移動架台で往復することにより、所望の膜厚を有する薄膜を形成することができる。

【0137】

第 1 電極（移動架台電極）8 には第 1 電源 31 が接続され、第 2 電極 7 には第 2 電源 33 が接続され、それらの電極と電源の間には各々第 1 フィルター 32 と第 2 フィルター 34 が接続されている。第 1 フィルター 32 は第 1 電源 31 からの周波数の電流を通過しにくくし、第 2 電源 33 からの周波数の電流を通過し易くし、また、第 2 フィルター 34 はその逆で、第 2 電源 33 からの周波数の電流を通過しにくくし、第 1 電源 31 からの周波数の電流を通過し易くするというそれぞれの機能が備わったフィルターを使用する。

【0138】

図 1 の大気圧プラズマ処理装置の工程 1 では、第 1 電極 8 と第 2 電極 7 から構成され対向電極間に、第 1 電極 8 には第 1 電源 31 からの周波数  $\omega 1$ 、電界の強さ  $V 1$ 、電流  $I 1$  の第 1 の高周波電界が印加され、また第 2 電極 7 には第 2 電源 33 からの周波数  $\omega 2$ 、電界の強さ  $V 2$ 、電流  $I 2$  の第 2 の高周波電界が印加されるようになっている。第 1 電源 31 は第 2 電源 33 より高い高周波電界の強さ（ $V 1 > V 2$ ）を印加出来、また第 1 電源 8 の第 1 の周波数  $\omega 1$  は第 2 電源 33 の第 2 の周波数  $\omega 2$  より低い周波数を印加出来る。

【0139】

同様に、工程 2 では第 3 電極 8（第 1 電極と共通）と第 4 電極 3 から構成されている対向電極間に、第 1 電極 8 からは第 1 電源 31 からの周波数  $\omega 1$ 、電界の強さ  $V 1$ 、電流  $I 1$  の第 1 の高周波電界が印加され、また第 4 電極 3 からは第 4 電源 35 からの周波数  $\omega 4$ 、電界の強さ  $V 4$ 、電流  $I 4$  の第 4 の高周波電界が印加されるようになっている。

【0140】

第 1 電源 31 は第 4 電源 35 より高い高周波電界の強さ（ $V 1 > V 4$ ）を印加出来、また第 1 電源 8 の第 1 の周波数  $\omega 1$  は第 4 電源 35 の第 2 の周波数  $\omega 4$  より低い周波数を印加出来る。

【0141】

また、図 1 に前述の高周波電界の強さ（印加電界強度）と放電開始電界の強さの測定に使用する測定器を示した。25 及び 26 は高周波電圧プローブであり、27 及び 28 はオシロスコープである。

【0142】

上述の様に、対向電極を形成する角形電極 7 と移動架台電極 8 には周波数の異なる 2 種の高周波電圧を印加することにより、窒素ガスのような安価なガスを用いても良好なプラズマ放電を形成することが可能であり、その後速やかに酸化雰囲気での処理を施すことにより、優れた性能を有する薄膜を形成することが可能である。尚、本装置はガラス等の平板基材を用いた枚葉の薄膜形成に適しており、特に導電性が高く、エッチング処理が容易な透明導電膜の形成に適するものである。

【0143】

本発明においては、透明導電膜を形成する際には、図2に示すような遮蔽羽根を有する薄膜形成装置を用いることが更に好ましい。図2(a)は薄膜形成装置の平面図であり、同図(b)は正面図である。工程1においては、2枚の電極板と2個のスペース材44により中央にガスを通すスリット55を形成した角形電極(第2電極)41と移動架台電極(第1電極)42とで対向電極を構成している。供給パイプから供給されたガス1は、スリット55の出口から放電空間に吹き出され、角形電極(第2電極)41底面と移動架台電極42上の基材4は励起されたガス1(図中、37')に晒され薄膜が形成される。移動架台電極42は基材4を載せたまま徐々に移動し、基材4上に形成された薄膜を工程2へ移動して行く。酸化性ガスの供給パイプから供給されたガス2は、同様に放電空間において励起され、工程1で形成した薄膜を励起されたガス2(図中、38')に晒す。上記装置は、角形電極41、43の両側に遮蔽羽根48、49を設けたものであり、透明導電膜の製膜においては、工程2の酸化雰囲気は極少量の酸素を必要とするもので、大気中の酸素は過剰量を含育しており、大気の影響を抑制し、制御された酸素濃度を基材表面に供給するのに適している。

#### 【0144】

工程1で形成される薄膜の1回当たりの堆積膜厚は10nm以下であることが好ましく、工程1および工程2を複数回繰り返すことが好ましく、形成される薄膜の膜厚は50nm以上1μm以下であることが好ましい。

#### 【0145】

基材上に形成された薄膜を透明導電膜として、各種ディスプレイ素子の電極として用いる場合、基材上に回路を描くパターンニング工程は必須なものであり、パターンニングが容易に行うことが出来るかどうか工程適性上重要な課題である。一般に、パターンニングはフトリソグラフィにより行われることが多く、導通を必要としない部分はエッチングにより溶解、除去するため、該不要部分のエッチング液による溶解の速さ及び残渣が残らないことが重要な課題であり、本発明の薄膜製造方法によって得られる透明導電膜はエッチング性が非常に良好である。

#### 【0146】

図3は本発明に有用なロール回転電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。

#### 【0147】

図3に示される大気圧プラズマ処理装置は、工程1の薄膜形成を行うプラズマ発生部位と工程2の酸化性ガスをプラズマ励起する部位が、ロール回転電極(第1電極)70の回転方向に直列に配置された構造を有する装置であり、工程1の第1電極と工程2の第3電極が共通のロール電極となる構造を有するものである。

#### 【0148】

工程1のロール回転電極(第1電極)70と角型電極(第2電極)50との対向電極間(放電空間)に、ガス供給管60によりガス1が供給され、該ガス1はプラズマ放電により励起され、基材F上に薄膜を形成し、更にロール回転電極上に隣接して設置された工程2の、ロール回転電極(第3電極と第1電極が共通)70と角型電極(第4電極)51との対向電極間(放電空間)に、ガス供給管61により酸化性のガス2が供給され、該ガス2はプラズマ放電により励起され、工程1で形成された薄膜の表面を酸化処理する構造となっている。

#### 【0149】

工程1の、ロール回転電極(第1電極)70には第1電源71から周波数 $\omega_1$ 、電界の強さV1、電流I1の第1の高周波電界を、また角型電極(第2電極)50には第2電源73から周波数 $\omega_2$ 、電界の強さV2、電流I2の第2の高周波電界を印加するようになっている。

#### 【0150】

ロール回転電極(第1電極)70と第1電源71との間には、第1フィルタ72が設置

出証特 2004-3051344



されており、第1フィルタ72は第1電源71から第1電極70への電流を通過しやすくし、第2電源73からの電流をアースして、第2電源73から第1電源71への電流を通過しにくくするように設計されている。また、角型電極(第2電極)50と第2電源73との間には、第2フィルタ74が設置されており、第2フィルタ74は、第2電源73から第2電極50への電流を通過しやすくし、第1電源71からの電流をアースして、第1電源71から第2電源73への電流を通過しにくくするように設計されている。

【0151】

更に、工程2においては、ロール回転電極(第3電極は第1電極と共通)70と角型電極(第4電極)51との間の放電空間(対向電極間)に、ロール回転電極70には第3電界を、また角型電極(第4電極)51には第4電源75から周波数 $\omega_4$ 、電界の強さ $V_4$ 、電流 $I_4$ の第4の高周波電界を印加するようになっている。

【0152】

基材Fは、図示されていない元巻きから巻きほぐされて搬送されて来るか、または前工程から搬送されて来て、ガイドロール64を経てニップロール65で基材に同伴されて来る空気等を遮断し、ロール回転電極70に接触したまま巻き回しながら角型電極50との間に移送し、ロール回転電極(第1電極)70と角型電極(第2電極)50との対向電極間(放電空間)でプラズマを発生させる。基材Fはロール回転電極70に接触したまま巻き回され、ガス1はプラズマにより励起され、励起されたガス1(図中、57)により基材F上に薄膜を形成する。続いて基材Fは、工程2に移動し酸化性ガスを含有するガス2は励起され、励起されたガス2(図中、58)に薄膜表面が晒されることにより酸化処理が行われる。更にガイドロール67を経て排出される。

【0153】

薄膜形成中、ロール回転電極(第1電極)70及び角型電極(第2電極)50、(第4電極)51を加熱または冷却するために、電極温度調節手段(不図示)で温度を調節した媒体を、送液ポンプで両電極に送り、電極内側から温度を調節することが好ましい。

【0154】

排出された基材Fは巻き取られるか次工程に移送される。巻き取られた基材Fは更に前記と同様の処理を繰り返し行ってもよい。

【0155】

また、図4は、図3に示したロール回転電極型の処理装置を2個直列に配置した大気圧プラズマ処理装置を示す。これにより基材Fを2段処理することができ、更に、段数を増やして多段処理を行うこともできる。又、各処理装置毎に処理条件を変えて、積層した薄膜を形成してもよい。

【0156】

このようなロール回転電極型のプラズマ処理装置により形成される薄膜としては、フィルム基材を用いた薄膜の形成に適しており、前述の種々の薄膜を形成することが可能である。特に透明導電膜や、比較的膜厚を厚く形成できる有機金属化合物を用いた、反射防止用フィルムや防眩用フィルム、絶縁膜フィルム等の形成に適している。

【0157】

図5は、図3に示したロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

【0158】

図5において、ロール電極35aは導電性の金属質母材35Aとその上に誘電体35Bが被覆されたものである。プラズマ放電処理中の電極表面温度を制御するため、温度調節用の媒体(水もしくはシリコンオイル等)が循環できる構造となっている。

【0159】

図6は、図1～3の移動架台電極や角型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

【0160】

図6において、角型電極36は導電性の金属質母材36Aに対し、図5同様の誘電体36Bの被覆を有しており、該電極の構造は金属質の角パイプになっていて、それがジャケットとなり、放電中の温度調節が行えるようになっている。

#### 【0161】

図5及び6において、ロール電極35a及び角型電極36aは、それぞれ導電性の金属質母材35A、36Aの上に誘電体35B、36Bとしてのセラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したものである。セラミックス誘電体は片肉で1mm程度の被覆があればよい。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、特に好ましく用いられる。また、誘電体層が、ライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

#### 【実施例】

##### 【0162】

本発明を実施例により詳述するが、これらに限定されない。

##### 【0163】

#### 実施例1

〔サンプル11の作製：本発明〕

図1に示した大気圧プラズマ処理装置を用い、基材として無アルカリガラス（コーニング社製、コーニング7059、厚さ0.5mm）を用い、透明導電膜の膜厚が100nmとなるように以下の方法で作製した。

##### 【0164】

ここで第1電極の移動架台電極及び第2電極と第4電極の角形電極は、角状の中空のチタンパイプに対し、誘電体としてセラミック溶射加工を行い、片肉で1mm被覆で製作した。

##### 【0165】

以下に各工程の条件を記すが、 $\omega$ は電界の周波数、 $V$ は電界の強さ、 $I$ は電流を表し、その後に続く数値は各電界の引数を表す。また、 $IV$ は放電開始電界の強さを表し、その後に続く数値は工程の引数を表す。

##### 【0166】

#### 〔工程1：製膜工程〕

##### （電源条件）

重畳する電源：

第1電源（ハイデン研究所インパルス高周波電源）： $\omega 1: 100\text{kHz}$ 、 $V 1: 6\text{kV}$ 、 $I 1: 8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、出力密度： $16\text{W}/\text{cm}^2$

第2電源（パール工業製高周波電源）： $\omega 2: 13.56\text{MHz}$ 、 $V 2: 750\text{V}$ 、 $I 2: 150\text{mA}$ 、出力密度： $11\text{W}/\text{cm}^2$

$IV 1: 3.5\text{kV}$

電極間ギャップ： $1.5\text{mm}$

##### （ガス1条件）

$\text{In}$ アセチルアセトナート気化用 $\text{N}_2$ ガス： $10\text{L}/\text{min}$ 、 $170^\circ\text{C}$

ジブチルスズジアセトナート気化用 $\text{N}_2$ ガス： $1.0\text{L}/\text{min}$ 、 $170^\circ\text{C}$

放電ガス  $\text{N}_2: 40\text{L}/\text{min}$

還元性ガス  $\text{H}_2: 1.0\text{L}/\text{min}$

#### 〔工程2：酸化工程〕

##### （電源条件）

重畳する電源：

第3電源（第1電源と共通）： $\omega 3: 100\text{kHz}$ 、 $V 3: 6\text{kV}$ 、 $I 3: 8\text{mA}$ 、出力密度： $16\text{W}/\text{cm}^2$

第4電源（パール工業製高周波電源）： $\omega 4: 13.56\text{MHz}$ 、 $V 4: 750\text{V}$ 、 $I 4: 150\text{mA}/\text{cm}^2$ 、出力密度： $11\text{W}/\text{cm}^2$

IV2: 3.5 kV

(ガス2条件)

放電ガス  $N_2$ : 10 L/min

酸化性ガス  $O_2$ : 0.01 L/min

サンプル11の場合、30分、700回の往復処理で100 nmの薄膜形成を行った。

【0167】

〔サンプル12の作製: 本発明〕

サンプル11の作製において、工程1の放電ガスをArとし、還元ガスは用いず、電源としては、第1電源は用いず第2電源のみとし、工程2の放電ガスをArとし、電源としては、第3電源は用いず第4電源のみを用いた以外はサンプル11と同様の条件で製膜し、膜厚100 nmのサンプル12を形成した。

【0168】

〔サンプル13の作製: 比較例〕

サンプル11の作製において、ガス1とガス2を混合して工程1に入れて製膜し、工程2は窒素ガスのみを用いた以外はサンプル11と同様の条件で製膜し、膜厚100 nmのサンプル13を形成した。

【0169】

〔サンプル14の作製: 比較例〕

サンプル13の作製において、第2電源の条件を下記の様に変更した以外はサンプル13と同様の条件で製膜し、膜厚100 nmのサンプル14を形成した。

【0170】

第2電源 (パール工業製高周波電源):  $\omega$ 2: 13.56 MHz、V2: 1.5 kV、  
I2: 300 mA、出力密度: 22 W/cm<sup>2</sup>

〔サンプル15の作製: 本発明〕

サンプル11の作製において、工程1で10 nm堆積させてから工程2で酸化処理を行い、これを10回繰り返して膜厚100 nmのサンプル15を形成した。

【0171】

〔サンプル16の作製: 本発明〕

サンプル11の作製において、工程1で20 nm堆積させてから工程2の酸化処理を行い、これを5回繰り返して膜厚100 nmのサンプル16を形成した。

【0172】

得られた各サンプルを下記項目で評価した。評価結果を表1に示す。

【0173】

〔評価項目〕

《透過率》

JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型を用いて550 nmにおける透過率を測定した。

【0174】

《体積抵抗率》

JIS-R-1637に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いた。

【0175】

《エッチング性》

各サンプルの透明導電膜上にフォトリソグラフ用感光液を塗布、乾燥し、パターン露光を行い、現像処理後、下記組成のエッチング液 (30℃) に浸漬し、エッチング処理を行った。エッチング時間は30秒、45秒、60秒、120秒、180秒でサンプリングした。続いて水洗、乾燥を行い、乾燥後の試料についてエッチング部と非エッチング部との境界部分の断面を電子顕微鏡により観察し、また膜の除去の具合を目視によって評価した。

【0176】

〈エッチング液組成〉

水、濃塩酸及び40質量%第二塩化鉄溶液を質量比で85:8:7で混合したものをエッチング液とした。

【0177】

〈エッチングパターンの評価レベル〉

- A: 30秒で透明導電膜が除去出来、エッチングパターンの境界部分が頗る良好なもの  
 B: 45秒で透明導電膜が除去出来、エッチングパターンの境界部分が頗る良好なもの  
 C: 60秒で透明導電膜は除去出来、エッチングパターンの境界部分が頗る良好なもの  
 D: 120秒で透明導電膜は除去出来たが、エッチングパターンの境界部分があまり良好でない

E: 180秒を超しても透明導電膜が若干残っている部分があり、エッチングパターンの境界部分がギザギザ(凸凹)していた

F: 180秒を超しても透明導電膜が島状に残っている。

【0178】

得られた結果を表1に示す。

【0179】

【表1】

試料No.	透過率(%)	体積抵抗値 ( $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^3$ )	エッチング性	備考
サンプル11	95	2.1	A	本発明
サンプル12	96	2.9	B	本発明
サンプル13	91	40.0	F	比較
サンプル14	92	98.0	F	比較
サンプル15	94	5.8	B	本発明
サンプル16	94	10	C	本発明

【0180】

本発明の試料は、製膜後に酸化処理を施すことで優れた薄膜が得られることが分かる。サンプル13、14のデータから、ガス1とガス2を混合して工程1に入れて製膜したものは、体積抵抗率が高く、エッチング性も劣り、好ましい透明導電膜は得られなかった。又、工程1を長くして製膜量を厚くするとその効果は低下する傾向にあり、1回当たりの堆積量は10nm以下であることがより好ましい。

【0181】

実施例2

図2に示す遮蔽羽根を有する薄膜形成装置を用い、実施例1におけるサンプル11に相当する条件で実施したところ、以下の様な良好な結果が得られた。

【0182】

透過率: 97%

体積抵抗率:  $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^3$

エッチング性: A

実施例3

図3に示すロール回転電極型大気圧プラズマ処理装置を用い、基材として厚さ100 $\mu\text{m}$ 、ロール状PETフィルムを用い、実施例1と同様にして、透明導電膜を作製した。

【0183】

ここでロール電極に対し誘電体はセラミック溶射加工を行い片肉で1mm被覆で製作した。角形電極も、角状の中空のチタンパイプに対し同様の加工を行い、ロール電極上に電極間ギャップを1mmとし、工程1の薄膜形成用と工程2の酸化処理用として2本設置し

た。更にロール電極側は、冷却水による冷却機能を有するステンレス製ジャケットロール母材を使用した。放電中は保温水による熱交換を行いながら実施した。ロール電極は、モータドライブにて回転させた。

【0184】

ガス1、2及び電源条件は実施例1におけるサンプル11に相当する条件とし、1パスで製膜される膜厚を10nmとし、10パスで100nm製膜した以外はサンプル11と同様の条件で行った。

【0185】

ロール回転電極を用いた装置でも、実施例1と同様に、低抵抗で、透過率が高く、エッチング性に優れた透明導電膜が得られた。これに比し、ガス1とガス2を混合して工程1に導入した条件（実施例1のサンプル13、14に相当）のものは高抵抗でエッチング性が低い透明導電膜となった。

【0186】

実施例4

〔サンプル21の作製：本発明〕

基材として厚さ100 $\mu$ mのロール状PETフィルムを用い、実施例3で用いた図3に示すロール回転電極型プラズマ処理装置を用いて、TiO<sub>2</sub>薄膜を形成した。

【0187】

ロール電極及び角形電極の作製条件は実施例3と同様である。

【0188】

ここで使用する電源は、ロール電極（第1電極）に应用電機製高周波電源（80kHz）を接続し、角形電極（第2電極及び第4電極）には各々パール工業製高周波電源（13.56MHz）を接続し、下記の条件で製膜を行った。

【0189】

1パスで付く膜厚を20nmとし、5パスで100nm製膜した。

【0190】

《工程1：製膜工程》

（電源条件）

重畳する電源：

第1電源（应用電機製高周波電源）： $\omega 1$ ：80kHz、 $V 1$ ：6kV、 $I 1$ ：8mA/cm<sup>2</sup>、出力密度：16W/cm<sup>2</sup>

第2電源（パール工業製高周波電源）： $\omega 2$ ：13.56MHz、 $V 2$ ：750V、 $I 2$ ：130mA、出力密度：10W/cm<sup>2</sup>

$I V 1$ ：3.5kV

〈ガス1〉

放電ガス：N<sub>2</sub>

還元性ガス：H<sub>2</sub>（全ガス量に対し3%）

反応ガス：テトライソプロポキシチタン蒸気0.3%  
（リンテックス社製気化器にて窒素ガス中へ気化）

《工程2：酸化工程》

重畳する電源：

第3電源（第1電源と共通）： $\omega 3$ ：80kHz、 $V 3$ ：6kV、 $I 3$ ：8mA/cm<sup>2</sup>、出力密度：16W/cm<sup>2</sup>

第4電源（パール工業製高周波電源）： $\omega 4$ ：13.56MHz、 $V 4$ ：800V、 $I 4$ ：180mA、出力密度：15W/cm<sup>2</sup>

$I V 2$ ：3.5kV

〈ガス2〉

放電ガス：N<sub>2</sub>

酸化性ガス：O<sub>2</sub>（全ガス量に対して10%）。

【0191】

1 回での製膜速度を  $50 \text{ nm/sec}$  とした。

【0192】

〔サンプル 22～28 の作製〕

サンプル 21 の作製において、工程 2 の酸化性ガスを表 2 に記載の添加ガスに変えて各サンプル 22～28 を作製した。尚、サンプル 27 は工程 2 において添加ガスを加えず、放電ガスのみとしたものであり、サンプル 28 は工程 2 を行わず、工程 1 のみで製膜を行ったものである。

【0193】

〈屈折率：膜の緻密度の評価〉

ポーラス構造をとり緻密さに欠ける場合、孔部に空気が入るため、屈折率が低下することより、屈折率でその緻密度を代用評価した。

【0194】

屈折率の評価に当たっては、前記薄層の分光反射率を分光光度計 1U-4000 型（日立製作所製）を用いて、5 度正反射の条件にて反射率の測定を行った。測定は、基材の薄膜形成の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、波長  $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$  における反射率の測定を行った。該スペクトルの  $\lambda/4$  値より光学膜厚を算出し、それを基に屈折率を算出した。ここでは、最も高い屈折率を該薄膜の屈折率として採用した。評価した結果を表 2 に示す。

【0195】

【表 2】

試料No.	工程2の有無	添加ガス	屈折率	備考
サンプル21	有	O <sub>2</sub>	2.25	本発明
サンプル22	有	O <sub>3</sub>	2.25	本発明
サンプル23	有	CO <sub>2</sub>	2.15	本発明
サンプル24	有	NO <sub>2</sub>	2.20	本発明
サンプル25	有	H <sub>2</sub> O	2.20	本発明
サンプル26	有	H <sub>2</sub>	1.97	比較
サンプル27	有	無	1.97	比較
サンプル28	無	無	1.95	比較

【0196】

製膜速度を  $50 \text{ nm/sec}$  と非常に速くしても、良質の薄膜を形成することができ、本発明の構成とすることにより、屈折率が 2.1 以上と高い膜質を得ることが出来た。

【0197】

実施例 5

実施例 4 で使用した大気圧プラズマ処理装置を 2 台直列に配置した、図 4 に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて、薄膜を形成した。ここでは、電源条件は実施例 4 と同様にし、フィルムの搬送速度を 2 倍に上げて、1 台当たりの 1 パスで付く膜厚を  $1/2$  の  $10 \text{ nm}$  とした。

【0198】

これにより得られた膜質は、屈折率で 2.31 と更に膜質を向上させることが出来た。

【0199】

これは、同じ膜厚の薄膜を形成する場合には、1 回当たりの膜厚を薄くし、工程 1 の製

膜条件と工程 2 の酸化条件を交互に回数を増やして行った方が膜質は向上することを示している。

# 【0200】

## 実施例 6

〔サンプル 31, 32 の作製〕

更に実施例 5 で用いた大気圧プラズマ処理装置連続製膜装置を用い、1 台目で  $TiO_2$  膜 22 nm を製膜し、更に 2 段目でその上へ、 $SiO_2$  膜を 120 nm 積層して、反射防止機能膜 (サンプル 31: 本発明) を作製した。本発明のサンプル 31 の作製において、1 段目及び 2 段目の各工程 2 の酸化工程を除いて工程 1 のみで製膜したものをサンプル 32 とした。

# 【0201】

下記のようにして反射防止機能膜の高温高湿耐性を評価した。環境条件としては、80℃、90%RH の条件下で 24 hr 放置し、基材との膜付性を評価した。

# 【0202】

〈膜付評価〉

形成された薄膜に、90° の角度で剃刀を入刀し、ニチバン製セロテープ (R) を貼り付け、勢い良く引き離すピール試験法により行った。その結果を表 3 に示す。

# 【0203】

【表 3】

試料No.	工程2の有無	接着性	備考
サンプル31	有	○	本発明
サンプル32	無	×	比較

# 【0204】

本発明の試料は、連続高速製膜条件においても、高温高湿下で劣化しない薄膜が得られた。

## 【図面の簡単な説明】

# 【0205】

【図 1】本発明に用いられる平板電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】本発明に好ましく用いられる遮蔽羽根を有する薄膜形成装置の概略構成図である。

【図 3】本発明に用いられるロール回転電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略構成図である。

【図 4】ロール回転電極型の大気圧プラズマ処理装置を 2 台直列に配置した大気圧プラズマ処理装置を示す図である。

【図 5】ロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

【図 6】角型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

## 【符号の説明】

# 【0206】

3, 43 第 4 電極

4, F 基材

5, 6, 55, 56 スリット

7, 41, 50 第 2 電極

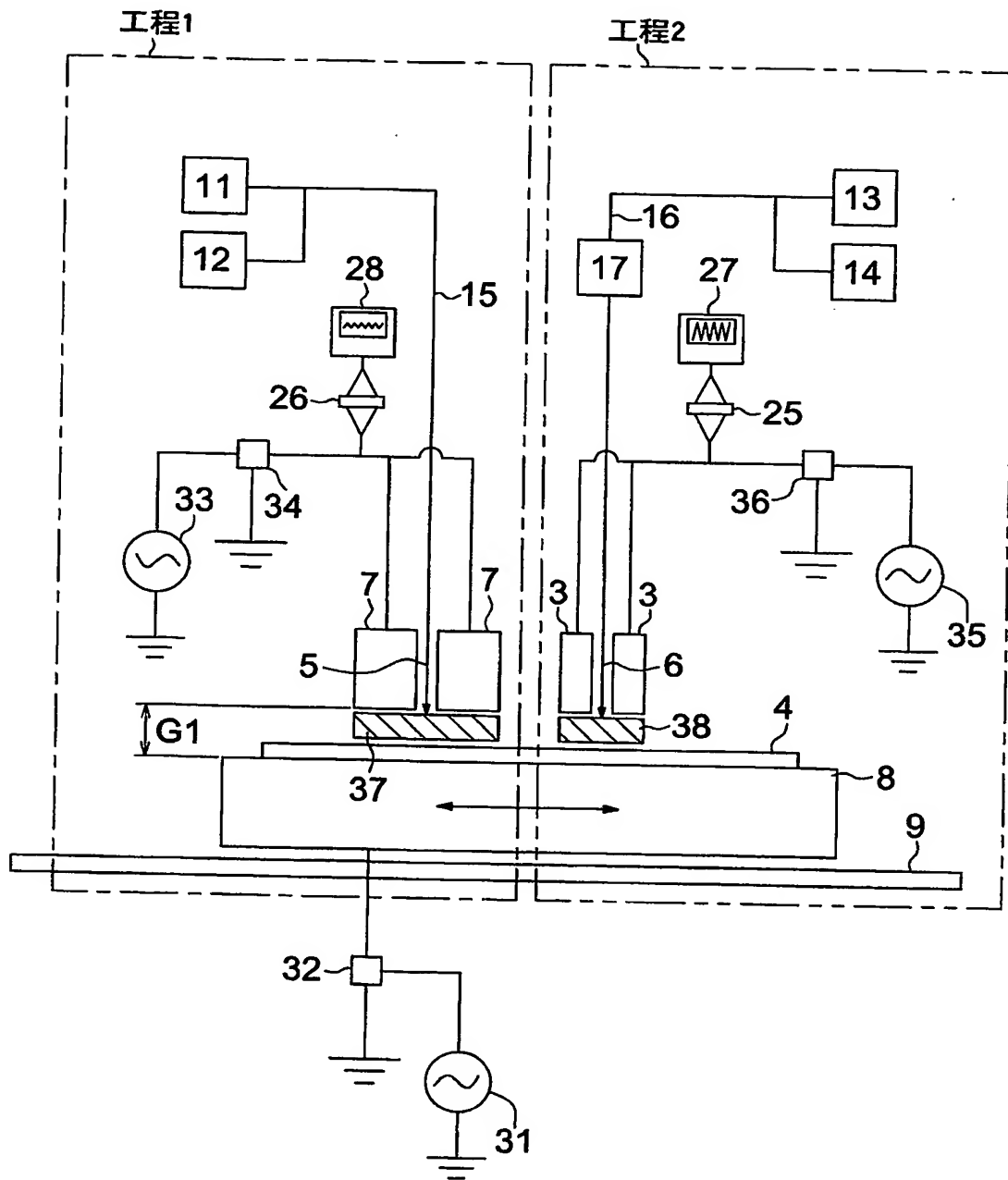
8, 42, 70 第 1 電極

- 9 支持台
- 11, 13 放電ガス
- 12 薄膜形成ガス
- 14 酸化性ガス
- 15, 16, 60, 61 ガス供給管
- 17 温度調節手段
- 31, 71 第1電源
- 32, 72 第1フィルター
- 33, 73 第2電源
- 34, 74 第2フィルター
- 35, 75 第4電源
- 36, 76 第4フィルター
- 37, 57 励起されたガス1
- 38, 58 励起されたガス2
- 44 スペーサー
- 46, 47 角形電極の巾
- 48, 49 遮蔽羽根
- 64, 67 ガイドロール
- 65 ニップロール
- G1 電極間ギャップ
- G2, G3 電極スリット間隙

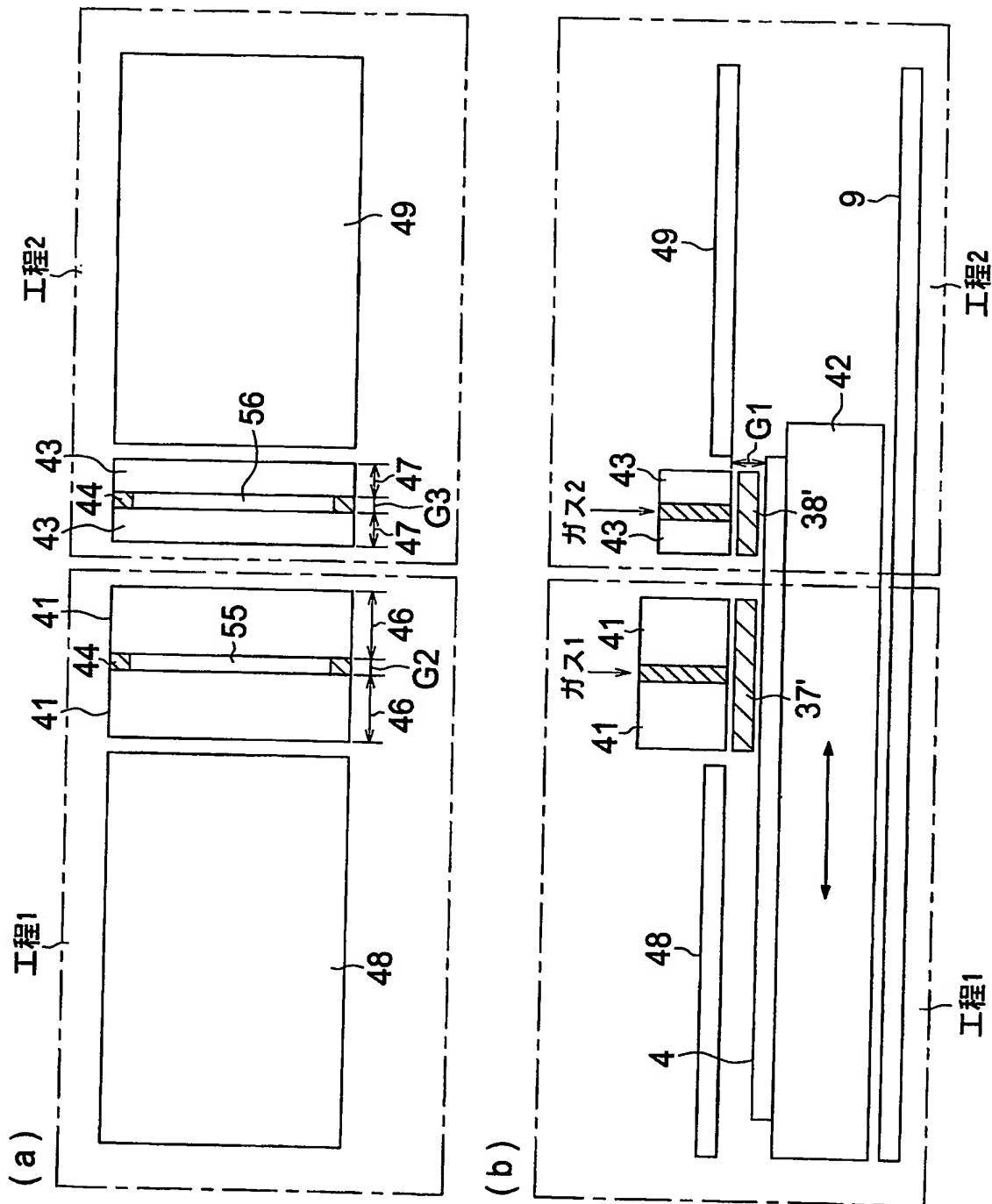


【書類名】 図面

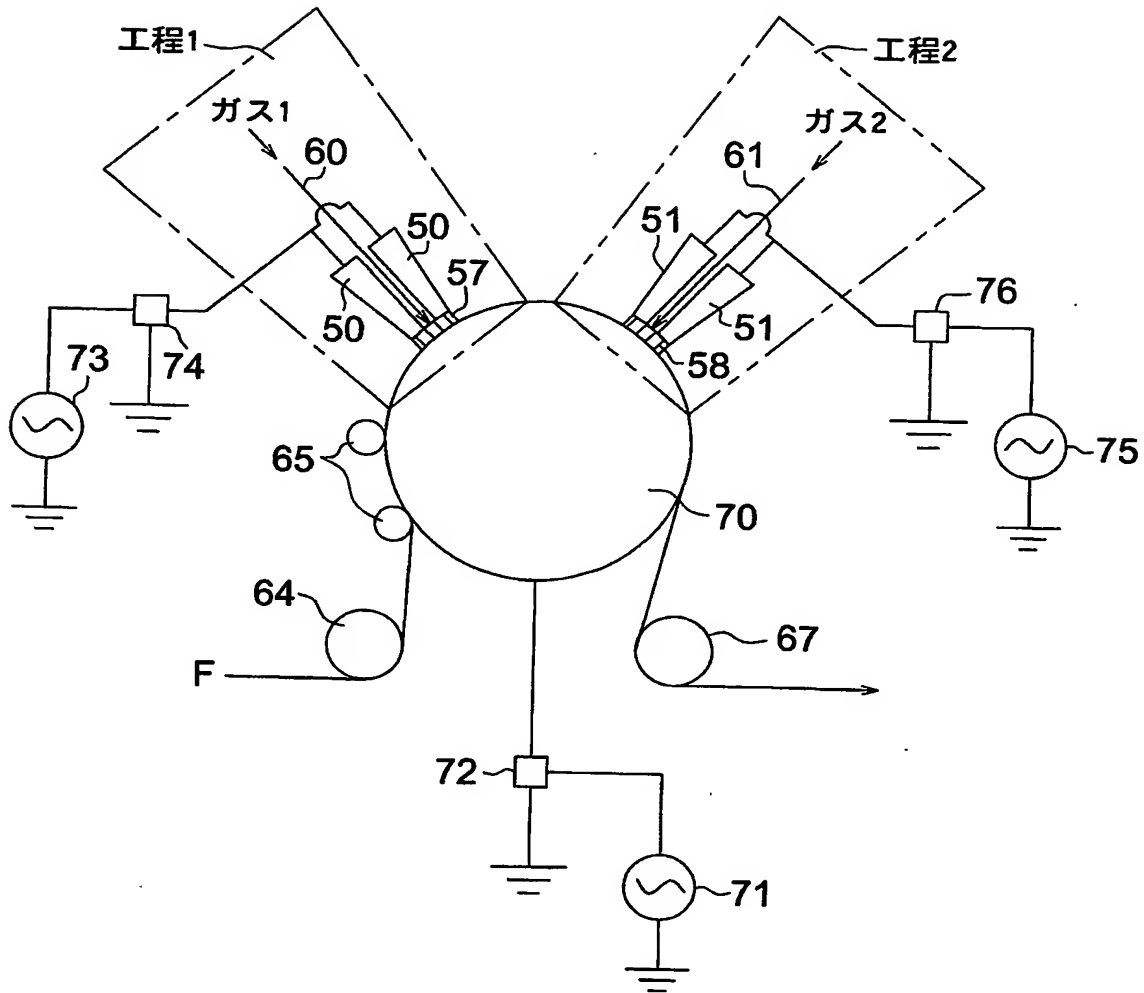
【図 1】



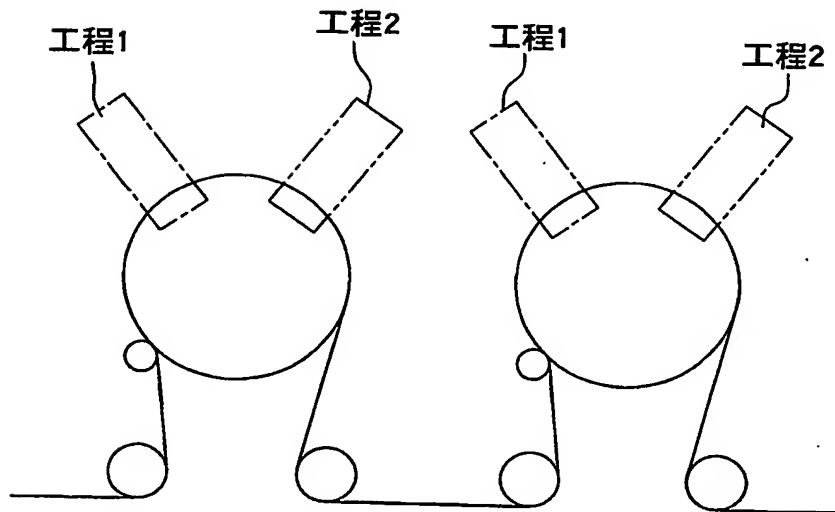
【圖 2】



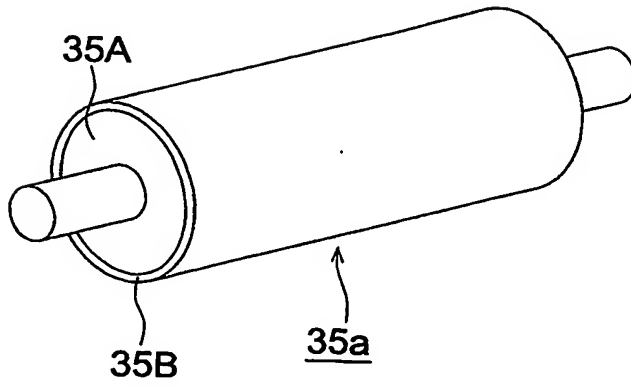
【図 3】



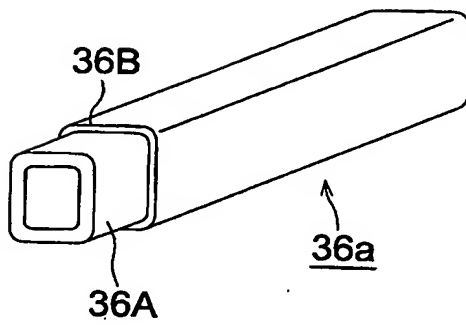
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 生産速度を速くしても品質の高い薄膜を形成し、低コストで薄膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス1を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス1を励起し、基材を励起したガス1に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程1を少なくとも行う薄膜製造方法において、

前記工程1の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、ガス1により形成された薄膜を有する基材を励起したガス2に晒す工程2を行うことを特徴とする薄膜製造方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-037896
受付番号	50400243221
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 2月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 2月16日
-------	-------------

特願 2004-037896

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日

2003年 8月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08. 7. 2004

PCT/JP2004/010085

REC'D 29 JUL 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 7月16日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2003-197799

[ST. 10/C]:

[JP2003-197799]

出 願 人  
Applicant(s):

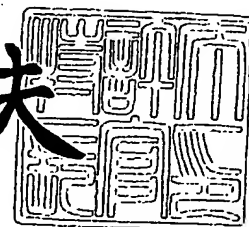
コニカミノルタホールディングス株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3051342



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2601028

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 5/14  
H05H 1/46  
C23C 16/506

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内

【氏名】 井 宏元

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内

【氏名】 清村 貴利

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内

【氏名】 間宮 周雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内

【氏名】 辻 稔夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明導電膜の製造方法において、少なくとも第 1 のプロセスと第 2 のプロセスを有し、第 1 のプロセスは膜形成性ガスを含有する第 1 のガス条件で、且つ、第 1 の放電条件で基材上に膜を堆積し、第 2 のプロセスは少なくとも酸化性ガスを含有する第 2 のガス条件に前記基材を晒すことを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 のプロセスと前記第 2 のプロセスを交互に複数回繰り返すことを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 3】 前記第 2 のプロセスが放電空間で行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 4】 前記第 1 のプロセスの膜の 1 回当たりの堆積膜厚が 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 5】 前記第 2 のプロセスが 120℃以上の雰囲気であって、前記酸化性ガスが酸素ガスであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 6】 前記第 2 のプロセスが 80℃以上の雰囲気であって、前記酸化性ガスがオゾンガスであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 の放電条件が、放電ガスとして窒素ガスを用い、対向する電極間に周波数の異なる 2 種の高周波電圧を重畳して印加することを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は大気圧プラズマ法による透明導電膜の製造方法に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

各種表示素子或いは薄膜太陽電池の電極部には、可視光線透過率が高く、低抵抗な特性を有する透明導電膜が利用されてきている。

**【0003】**

DCマグネトロンスパッタを使用して低抵抗な透明導電膜を形成する方法（例えば、特許文献1参照）が開示されている。しかし、製膜工程が真空中のためにバッチ処理にせねばならず、生産性が低く、また設備コストが高いという問題がある。

**【0004】**

大気圧プラズマ法による透明導電膜を作製する技術（例えば、特許文献2参照）が開示されている。しかし、放電ガスに用いるヘリウムやアルゴンが高価なため、これらを工業的に利用し大量生産を行うには適していない。また、放電雰囲気（酸化性か還元性か）によって、形成された透明導電膜の導電性やエッチング性に差があり、未だ安定した性能を出すレベルには至っていない。

**【0005】**

また、放電ガスとして希ガス以外の安価なガス、例えば、空気成分中の酸素ガス、窒素ガスや二酸化炭素等を使用するには放電を開始する電圧が高く、高周波電界のもとでは安定な放電が得られず、安定した薄膜を形成することが困難であった。

**【0006】**

そこで、電界としてパルス電界を用いることにより、窒素ガスのような放電開始電圧の高いガスでも放電が達成出来る（例えば、特許文献3参照）ことが開示されているが、プラズマ密度が低く、良質な膜が得られないばかりか、製膜速度も遅く、まだまだ生産性が低いものであった。

**【0007】**

本出願人は、対向電極間を用い、特定の2種類の高周波電圧を重ね合わせて印加することで、窒素等の放電開始電圧の高い放電ガスでも、高密度プラズマの発生が達成でき、高速に製膜ができ、更には、安価、且つ安全で、環境負荷の低減も達成出来る方法を見いだしている。

**【0008】**

上記方法により、放電ガスとして安価な窒素ガスを用いて、安定で、製膜速度の速い薄膜形成方法が可能となったが、金属をドーピングした金属酸化物による透明導電膜の形成に用いた場合、電気抵抗が高く、エッチング処理速度の遅い薄膜となることが判明した。

**【0009】****【特許文献1】**

特開平6-318406号公報

**【0010】****【特許文献2】**

特開2000-303175号公報

**【0011】****【特許文献3】**

特開平10-154598号公報

**【0012】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記の課題に鑑みなされたもので、本発明の目的は、大気圧プラズマ法を用いて、透明性に優れ、電気伝導度が高く（比抵抗値が低く）、エッチング処理性に優れ、安定した透明導電膜の製造方法を提供することであり、更には窒素のような安価で且つ安全な放電ガスを用い、安定した透明導電膜の製造方法を提供することにある。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、鋭意検討の結果、上記課題は本発明の構成により達成することができた。

**【0014】**

即ち、透明導電膜の製造方法において、第1のプロセスにおいて大気圧プラズマ法により薄膜を形成し、続けて第2のプロセスにおいて酸化性条件で処理することにより、透明性に優れ、電気伝導度が高く、エッチング処理性に優れた透明

導電膜を製造することができることを見いだしたものである。

【0015】

(1) 透明導電膜の製造方法において、少なくとも第1のプロセスと第2のプロセスを有し、第1のプロセスは膜形成性ガスを含有する第1のガス条件で、且つ、第1の放電条件で基材上に膜を堆積し、第2のプロセスは少なくとも酸化性ガスを含有する第2のガス条件に前記基材を晒すことを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【0016】

(2) 前記第1のプロセスと前記第2のプロセスを交互に複数回繰り返すことを特徴とする(1)に記載の透明導電膜の製造方法。

【0017】

(3) 前記第2のプロセスが放電空間で行われることを特徴とする(1)又は(2)に記載の透明導電膜の製造方法。

【0018】

(4) 前記第1のプロセスの膜の1回当たりの堆積膜厚が10nm以下であることを特徴とする(1)～(3)の何れか1項に記載の透明導電膜の製造方法。

【0019】

(5) 前記第2のプロセスが120℃以上の雰囲気であって、前記酸化性ガスが酸素ガスであることを特徴とする(1)～(4)の何れか1項に記載の透明導電膜の製造方法。

【0020】

(6) 前記第2のプロセスが80℃以上の雰囲気であって、前記酸化性ガスがオゾンガスであることを特徴とする(1)～(4)の何れか1項に記載の透明導電膜の製造方法。

【0021】

(7) 前記第1の放電条件が、放電ガスとして窒素ガスを用い、対向する電極間に周波数の異なる2種の高周波電圧を重畳して印加することを特徴とする(1)～(6)の何れか1項に記載の透明導電膜の製造方法。

## 【0022】

本発明を以下に詳述する。

本発明に用いられる大気圧プラズマ法とは、大気圧もしくはその近傍の圧力下でプラズマ放電処理が行われるが、大気圧もしくはその近傍の圧力とは  $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$  程度であり、本発明に記載の良好な効果を得るためには、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$  が好ましい。

## 【0023】

本発明の薄膜形成方法において、第1のプロセス（以下、単にP1ともいう）と第2のプロセス（以下、単にP2ともいう）を有し、P1は大気圧プラズマ法により、基材上に薄膜を形成するプロセスであり、対向電極間（放電空間）に供給するガスは、少なくとも、電界により励起する放電ガスと、そのエネルギーを受け取ってプラズマ状態あるいは励起状態になり薄膜を形成する薄膜形成性ガスを含んでいる。

## 【0024】

一方のP2は、P1に引き続いて行われる酸化性雰囲気での処理プロセスであり、P1と同様に大気圧プラズマ法により励起された雰囲気で行っても、大気圧プラズマ法を行わなくても良いが、本発明においては行うことが好ましい。

## 【0025】

酸化性雰囲気を形成する酸化性ガスとしては酸素ガス、オゾンガス等が用いられ、酸素ガスの場合は、温度は  $120^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $150^\circ\text{C}$  以上、更に好ましくは  $170^\circ\text{C}$  以上であり、オゾンガスの場合は、 $80^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $120^\circ\text{C}$  以上である。特に温度条件の上限はないが、 $300^\circ\text{C}$  いかであることが好ましい。

## 【0026】

P1に用いられる放電ガスとしては、ヘリウムやアルゴン等の希ガスを用いることができるが、放電条件を選択することにより、空気、酸素、窒素、二酸化炭素、水素等を用いることが可能であり、本発明においては、対向電極間に、波長の異なる2種の高周波電圧を重畳して印加し、安全で、コストの安い窒素ガスを用いることが最も好ましい。

## 【0027】

高周波とは、少なくとも 0.5 kHz 以上の周波数を有するものを言う。2 種の高周波電圧としては、サイン波の重畳であっても、両方パルス波であっても、一方がサイン波でもう一方がパルス波であってもかまわない。また、更に第 3 の電圧成分を有していてもよい。更に第 3 の高周波電圧を重畳することも可能である。

## 【0028】

P1 と P2 のプロセスの間隔は、できるだけ短い方が好ましく、P1 と P2 のプロセスが同一の空間内に隣接されて設置されていることが特に好ましい。

## 【0029】

本発明の透明導電膜形成装置に用いられる大気圧プラズマ放電処理装置は、対向電極の間で放電させ、該対向電極間に導入した少なくとも放電ガスと薄膜形成性ガスをプラズマ状態とし、該対向電極間に静置あるいは移送される基材を該プラズマ状態のガスに晒すことによって、該基材の上に薄膜を形成させるものである。また他の方式として、大気圧プラズマ放電処理装置は、上記同様の対向電極間で放電させ、該対向電極間に導入したガスを励起しまたはプラズマ状態とし、該対向電極外にジェット状に励起またはプラズマ状態のガスを吹き出し、該対向電極の近傍にある基材を晒すことによって該基材の上に薄膜を形成させるジェット方式の装置がある。

## 【0030】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に好ましく用いられる透明導電膜形成装置について、図をもって説明する。

## 【0031】

図 1 は、本発明に用いられる透明導電膜形成装置の概略構成図である。第 1 のプロセス P1（図中、P1 一点鎖線で囲まれた領域、以下同様である）では、印加電極 1 及び移動架台電極 2 により対向電極が形成されており、該電極間に高周波電圧が印加されており、放電ガス 11 及び薄膜形成性ガス 12 が薄膜形成性ガス供給パイプ 15 を通して供給され、印加電極 1 に形成されたスリット 5 を通り



放電空間に流出し、放電プラズマにより励起されたガス 7 が生成される。移動架台電極 2 上に置かれた基材 4 の表面を励起された薄膜形成性ガス 7 に晒すことにより、基材表面に薄膜が形成される。

#### 【0032】

次に、基材 4 は移動架台電極 2 と共に第 2 のプロセス P 2（図中、P 2 一点鎖線で囲まれた領域、以下同様である）に除々に移動する。P 2 では、印加電極 3 と移動架台電極 2 により対向電極が形成されており、該電極間に高周波電圧が印加されており、放電ガス 13 及び酸化性ガス 14 の混合ガスが供給パイプ 16 を通して供給され、印加電極 3 に形成されたスリット 6 を通り放電空間に流出し、放電プラズマにより励起された酸化性ガス 8 が生成される。移動架台電極 2 上に置かれた基材 4 の表面を励起された酸化性ガス 8 に晒すことにより、基材表面の薄膜が酸化処理される。移動架台電極 2 には支持台 9 上を定速で移動したり、停止できるようにする移動手段（不図示）を有している。

#### 【0033】

また、酸化性ガスの温度を調整するため、供給パイプ 16 の途中に温度調節手段 17 を有することが好ましい。

#### 【0034】


この P 1 の皮膜形成と P 2 の酸化処理操作間を移動架台で往復することにより、所望の膜厚を有する薄膜を形成することができる。

#### 【0035】

対向電極を形成する印加電極 1 と移動架台電極 2 には周波数の異なる 2 種の高周波電圧を印加することにより、窒素ガスのような安価なガスを用いても良好なプラズマ放電を形成することが可能であり、その後速やかに酸化雰囲気での処理を施すことにより、導電性が高く、エッチング処理が容易な透明導電膜を形成することが可能となったものである。

#### 【0036】

図 2 に周波数の異なる 3 種の高周波電圧を対向電極間に印加する具体的な一例を示す。P 1 においては、印加電極 1 と移動架台電極 2 との間に対向電極を形成しており、放電ガスと透明導電膜形成ガスの混合ガスを供給する薄膜形成性ガス



供給パイプ15を有する。又、電極の温度を制御する電極温度制御手段（不図示）を有することが好ましい。

#### 【0037】

印加電極1には第1電源31が接続され、電極と電源の間には第1フィルター33を、また移動架台電極2には第2電源32が接続され、それらの間には第2フィルター34が接続されている。第1フィルター33は第1電源31からの周波数の電流を通過しにくくし、第2電源32からの周波数の電流を通過し易くし、また、第2フィルター34はその逆で、第2電源32からの周波数の電流を通過しにくくし、第1電源31からの周波数の電流を通過し易くするというそれぞれのフィルターには機能が備わっているものを使用する。

#### 【0038】

このような放電条件をとることにより、例えば窒素ガスのような放電開始電圧が高くなる放電ガスであっても、放電が開始され、高密度で安定なプラズマ状態を維持することが出来、高性能な透明導電膜の形成を行うことが出来るのである。

#### 【0039】


ここで、第1電源の周波数としては、200kHz以下が好ましく用いることが出来る。またこの電界波形としては、サイン波でもパルスでもよい。下限は1kHz程度が望ましい。

#### 【0040】

一方、第2電源の周波数としては、800kHz以上が好ましく用いられる。この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な透明導電膜が得られる。上限は200MHz程度が望ましい。

#### 【0041】

このような周波数の異なる2種の高周波電圧を対向電極間に印加する方法をP2にも用いることができる。図2では、P2にも第3の電源35及び第3のフィルター36を設置し、酸化性ガスのプラズマを別途発生することが可能になっている。本発明においては、第3の電源を用いずプラズマを発生させず、酸化性ガスの温度や濃度を調整することにより酸化処理を行っても良い。又、第3の電源を省略し、印加電極1と3を並列に接続し、第1の電源のみで電圧を供給



しても良い。

#### 【0042】

図3は、本発明に好ましく用いられる遮蔽羽根を有する透明導電膜形成装置の概略構成図である。図3(a)は透明導電膜形成装置の平面図であり、同(b)は正面図である。第1のプロセスP1においては、電極の中央にガスを通すスリット55を有する印加電極41と移動架台電極42とで対向電極を構成している。薄膜形成性ガス供給パイプ15から供給されたガスは、スリット55の出口から放電空間に吹き出され、印加電極41底面と移動架台電極42の間隙で形成される放電空間でプラズマ状態となる。移動架台電極42上の基材4はプラズマ状態のガスに晒され薄膜が形成される。移動架台電極42は基材4を載せたまま徐々に移動し、基材4の薄膜表面を酸化雰囲気第2のプロセスへ移動して行く。酸化性ガスの供給パイプ16から供給された酸化性ガスに晒される。本装置においては、一方の末端まで移動すると自動的に方向を変換しもう一方の末端まで移動し、往復運動を繰り返す様に設定されており、移動速度や停滞時間等を任意に設定可能となるように設計されている。このようにして第1のプロセスの製膜と第2のプロセスの酸化を交互に行い、所定時間の処理を行うことにより目的とする厚さの透明導電膜を形成することができる。

#### 【0043】

本装置においては、酸化雰囲気を制御するため、酸化性ガス供給パイプの途中に設けた加熱手段により加熱を行ったり、高周波電圧を印加することによりプラズマ処理を行うことができる。本発明の第2のプロセスにおいてはプラズマ処理を行っても行わなくてもよりが、プラズマ処理を行うことが好ましく、酸化ガスにより、加熱温度を制御することが好ましい。また、大気の影響を減じるため、印加電極31、33の両側に遮蔽羽根10、11を設けることが好ましい。第2のプロセスの酸化雰囲気は極少量の酸素を必要とするもので、大気中の酸素は過剰量を含含有しており、大気の影響を減じ、制御された酸素濃度を基材表面に供給するものである。

#### 【0044】

印加電極1、3、41、43及び移動架台電極2、42は、それぞれ導電性の

金属質母材上に誘電体としてのセラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したものが用いられる。セラミックス誘電体は片肉で1mm程度被覆があればよい。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、特に好ましく用いられる。また、誘電体層が、ガラスライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

#### 【0045】

導電性の金属質母材としては、チタン金属またはチタン合金、銀、白金、ステンレススチール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料を挙げることが出来るが、チタン金属またはチタン合金が特に好ましい。

#### 【0046】

対向電極間の距離G1（電極ギャップ）は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ等を考慮して決定されるが、電極の一方に誘電体を設けた場合の誘電体表面と導電性の金属質母材表面の最短距離、上記電極の双方に誘電体を設けた場合の誘電体表面同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.1～20mmが好ましく、特に好ましくは0.5～3mmである。又、対向電極間には基材が置かれることから、基材の厚さにより異なるが、印加電極と基材との間隙は0.5～1.5mmの範囲が好ましい。

#### 【0047】

各種ディスプレイ素子の電極として用いる場合、基板上に回路を描くパターンニング工程は必須なものであり、パターンニングが容易に行うことが出来るかどうか工程適性上重要な課題となっている。一般に、パターンニングはフォトリソグラフィ法により行われることが多く、導通を必要としない部分はエッチングにより溶解、除去するため、該部分のエッチング液による溶解の速さ及び残渣のないことが重要な課題となっており、本発明の透明導電膜の製造方法によって得られる透明導電膜はエッチング性が非常に良好である。

#### 【0048】

透明導電膜として形成された酸化物または複合酸化物の薄膜の膜厚は、0.1

～1000nmの範囲が好ましい。

#### 【0049】

本発明の透明導電膜を形成する基材としては、薄膜をその表面に形成出来るものであれば特に限定はない。基材がプラズマ状態の混合ガスに晒され、均一の薄膜が形成されるものであれば基材の形態または材質には制限されない。樹脂フィルム、樹脂シート（板）、ガラス板等が本発明には好ましく用いられる。

#### 【0050】

樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂成形物等成形物の材質としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートのようなセルロースエステル、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリメチルアクリレート、アクリレートコポリマー等を挙げることが出来る。

#### 【0051】

これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することも出来る。中でもゼオネックスやゼオノア（日本ゼオン（株）製）、非晶質シクロポリオレフィン樹脂フィルムのARTON（日本合成ゴム（株）製）、ポリカーボネートフィルムのピュアエース（帝人（株）製）、セルローストリアセテートフィルムのコニカタックKC4UX、KC8UX（コニカ（株）製）などの市販品を好ましく使用することが出来る。更に、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延製膜、溶融押し出し製膜等の条件、更には縦、横方向に延伸条件等を適宜設定することにより使用することが出来るものを得ることが出来る。

#### 【0052】

これらのうち光学的に等方性に近いセルロースエステルフィルムが本発明の透

明導電性フィルムに好ましく用いられる。セルロースエステルフィルムとしては、上記のようにセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるものの一つである。セルローストリアセテートフィルムとしては市販品のコニカタック KC4UX、KC8UX等が有用である。

#### 【0053】

これらの樹脂の表面にゼラチン、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂等を塗設したものも使用出来る。またこれら樹脂フィルムの薄膜側に防眩層、クリアハードコート層、防汚層等を設けてもよい。また、必要に応じて接着層、アルカリバリアコート層、ガスバリア層や耐溶剤性層等を設けてもよい。

#### 【0054】

ガラス板としてはソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、超高純度ガラス、クリスタルガラス等を挙げることが出来る。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0056】

##### 実施例 1

〔サンプル 11～14 の作製〕

図 1 に示した透明導電膜形成装置を用い、基材として無アルカリガラス（コーニング社製、コーニング 7059、厚さ 1mm）を用い、透明導電膜の膜厚が 100nm となるように以下の方法で作製した。

#### 【0057】

〔P1 での条件〕

（電源条件）

重畳する電源：低周波側 100kHz、650W／高周波側 13.56MHz、450W

誘電体厚み: 2 mm

電極巾: 20 mm

印加電極温度: 下記表 1 による (P 1 電極温度として表示)

電極間ギャップ: 1.5 mm

(ガス条件)

In アセチルアセトナート気化用  $N_2$  ガス: 10 L/min、170℃

ジブチルスズジアセトナート気化用  $N_2$  ガス: 1.0 L/min、170℃

放電ガス  $N_2$ : 40 L/min

補助ガス  $H_2$ : 1.0 L/min

[P 2 での条件]

(電源条件)

誘電体厚み: 1 mm

電極巾: 13 mm

放電電極温度: 下記表 1 による (P 2 電極温度として表示)

電極間ギャップ: 下記表 1 による (P 2 電極間ギャップとして表示)

(ガス条件)

放電ガス  $N_2$ : 10 L/min

補助ガス  $O_2$ : 0.01 L/min

[移動架台電極]

移動架台電極の温度を下記表 1 の下電極温度として表示した。

#### 【0058】

P 1 と P 2 を連続的に往復処理を行った。即ち、P 1 の印加電極 1 と P 2 の印加電極 3 を並列に接続して低周波側の電源を接続し、移動架台電極 2 には高周波側の電源を接続し、P 1 で薄膜を形成させた後直ちに P 2 の酸化処理ができるようにした。サンプル 11 の場合、約 30 分、約 700 回の往復処理で 100 nm の薄膜形成を行った。

#### 【0059】

【表 1】

	P1電極温度 (°C)	P2電極温度 (°C)	P2電極間 ギャップ (mm)	下電極温度 (°C)	備考
サンプル11	170	170	1.5	170	本発明
サンプル12	90	90	1.5	90	本発明
サンプル13	90	60	2.0	90	本発明
サンプル14	90	120	1.3	90	本発明
サンプル15	170	—	—	170	比較
サンプル16	90	—	—	90	比較
サンプル17	170	170	1.5	170	本発明
サンプル18	170	170	1.5	170	本発明

## 【0060】

〔サンプル15の作製：比較例〕

サンプル11の作製におけるP2の酸素をP1に入れ、P1のみで製膜し、100nmの薄膜を形成した。

## 【0061】

〔サンプル16の作製：比較例〕

サンプル13の作製におけるP2の酸素をP1に入れ、P1のみで製膜し、100nmの薄膜を形成した。

## 【0062】

〔サンプル17の作製：本発明〕

サンプル11のP1条件のみで10nm堆積させてからP2で酸素処理を行い、これを10回繰り返して100nmの薄膜を形成した。

## 【0063】

〔サンプル18の作製：本発明〕

サンプル11のP1条件のみで20nm堆積させてからP2で酸素処理を行い、これを5回繰り返して100nmの薄膜を形成した。

## 【0064】

得られた各サンプルを下記項目で評価した。評価結果を表2に示す。



## 〔評価項目〕

## 《透過率》

JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型を用いて測定を行った。試験光の波長は550nmとした。

## 【0065】

## 《固体抵抗率》

JIS-R-1637に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いた。

## 【0066】

## 《エッチング性》

各サンプルの透明導電膜上にフォトリソグラフ用感光液を塗布、乾燥し、パターン露光を行い、現像処理後、下記組成のエッチング液(30℃)に浸漬し、エッチング処理を行った。エッチング時間は30秒、45秒、60秒、120秒、180秒でサンプリングした。続いて水洗、乾燥を行い、乾燥後の試料についてエッチング部と非エッチング部との境界部分の断面を電子顕微鏡により観察し、また膜の除去の具合を目視によって評価した。

## 【0067】

## 〈エッチング液組成〉

水、濃塩酸及び40質量%第二塩化鉄溶液を質量比で85:8:7で混合したものをエッチング液とした。

## 【0068】

## 〈エッチングパターンの評価レベル〉

A: 30秒で透明導電膜が除去出来、エッチングパターンの境界部分が頗る良好なもの

B: 45秒で透明導電膜が除去出来、エッチングパターンの境界部分が頗る良好なもの

C: 60秒で透明導電膜は除去出来、エッチングパターンの境界部分が頗る良好なもの

D: 120秒で透明導電膜は除去出来たが、エッチングパターンの境界部分が

あまり良好でない

E: 180秒を超しても透明導電膜が若干残っている部分があり、エッチングパターンの境界部分がギザギザ(凸凹)していた

F: 180秒を超しても透明導電膜が島状に残っている

【0069】

【表2】

	透過率 (%)	体積抵抗値 ( $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^3$ )	エッチング性	備考
サンプル11	95	2.1	A	本発明
サンプル12	96	2.9	B	本発明
サンプル13	94	1.8	A	本発明
サンプル14	95	2.0	A	本発明
サンプル15	91	40.0	F	比較
サンプル16	92	98.0	F	比較
サンプル17	94	5.8	B	本発明
サンプル18	94	10.0	C	本発明

【0070】

サンプル15、16のデータから酸素をP1に入れて製膜したものは、固体抵抗率が高く、エッチング性も劣り、好ましい透明導電膜は得られなかった。本発明の堆積直後に酸化処理を施すことで効果が発現される。P1を長くして堆積量を多くするとその効果は低下する傾向にあり、1回当たりの堆積量は10nm以下であることがより好ましいことがわかる。

【0071】

実施例2

〔サンプル21～30の作製〕

実施例1と同様にして、透明導電膜を膜厚が100nmとなるように以下の方法で作製した。

【0072】

尚、得られた透明導電膜の透過率は全て90%以上であった。

[P1での条件]

(電源条件)

重畳する電源: 低周波側 100 kHz、650 W / 高周波側 13.56 MHz、450 W

誘電体厚み: 2 mm

電極巾: 20 mm

印加電極温度: 下記表3による

電極間ギャップ: 1.5 mm

(ガス条件)

In アセチルアセトナート気化用  $N_2$  ガス: 10 L/min、170℃

ジブチルスズジアセトナート気化用  $N_2$  ガス: 1.0 L/min、170℃

放電ガス  $N_2$ : 40 L/min

補助ガス  $H_2$ : 1.0 L/min

[P2での条件]

(条件A)

図3に示す透明導電膜形成装置を用いて下記のガスを流し酸化処理を行った。

【0073】

(ガス条件)

放電ガス  $N_2$ : 9 L/min、170℃

補助ガス  $O_2$ : 1 L/min

(条件B)

放電ガス  $N_2$ : 5 L/min、80℃

補助ガス  $N_2$  4.9 L/min と  $O_2$  0.1 L/min の混合ガスをオゾン発生器 (株) ワコーシステムズコントロール社製 OR-20ZA) で処理したガス

【0074】

【表 3】

	P1電極 温度 (°C)	P2処理 条件	酸素 供給量	体積抵抗率 ( $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^3$ )	エッチング性	備考
サンプル21	200	A	1L	1.4	A	本発明
サンプル22	200	A	3L	1.5	A	本発明
サンプル23	170	A	1L	1.6	A	本発明
サンプル24	90	A	1L	3.2	B	本発明
サンプル25	90	A	3L	4.1	C	本発明
サンプル26	170	B	0.1L	1.2	A	本発明
サンプル27	170	B	0.3L	1.7	A	本発明
サンプル28	90	B	0.1L	1.4	A	本発明
サンプル29	70	B	0.1L	2.1	B	本発明
サンプル30	70	B	0.3L	5.1	C	本発明

## 【0075】

P1, P2により酸化処理を施す場合は温度依存性があり、温度が低い場合には導入酸素量を多くしても温度差を補償することはできなかった。本発明の実施においてはオゾン酸化処理が好ましい。

## 【0076】

## 【発明の効果】

第1のプロセスと第2のプロセスを有し、第1のプロセスは膜形成性ガスを含む第1のガス条件で、且つ、第1の放電条件で基材上に膜を堆積し、続いて第2のプロセスで少なくとも酸化性ガスを含む第2のガス条件に前記基材を晒すことにより、透明性が高く、且つ導電性が高く、エッチング性に優れた透明導電膜を提供することができた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に用いられる透明導電膜形成装置の概略構成図である。

## 【図2】

周波数の異なる3種の高周波電圧を対向電極間に印加する具体的な一例を示す。



## 【図 3】

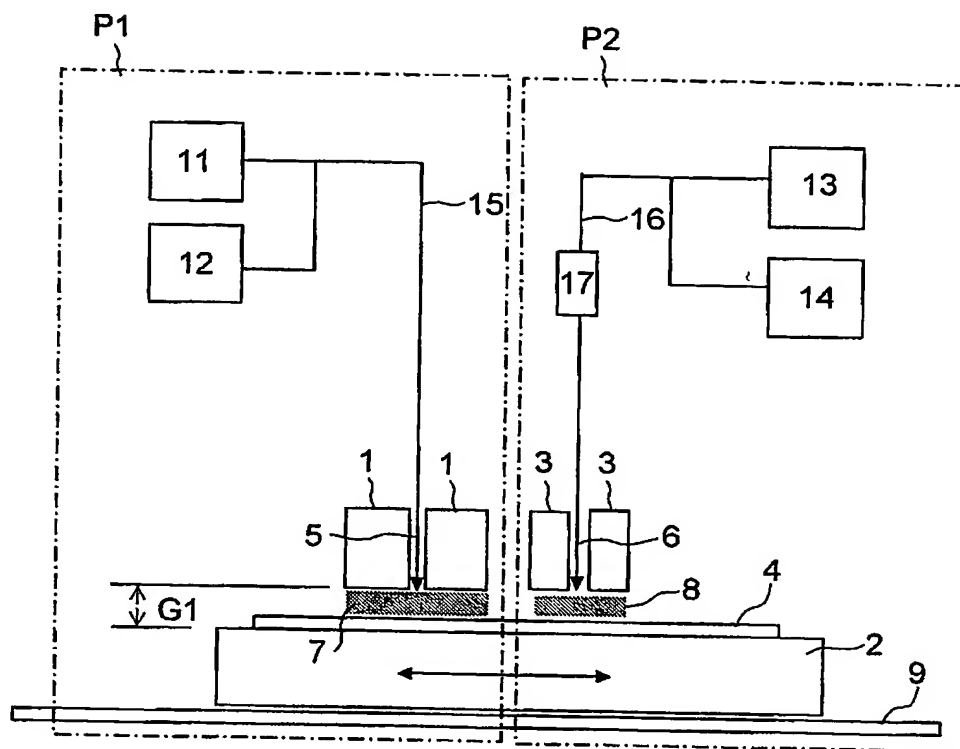
本発明に好ましく用いられる遮蔽羽根を有する透明導電膜形成装置の概略構成図である。

## 【符号の説明】

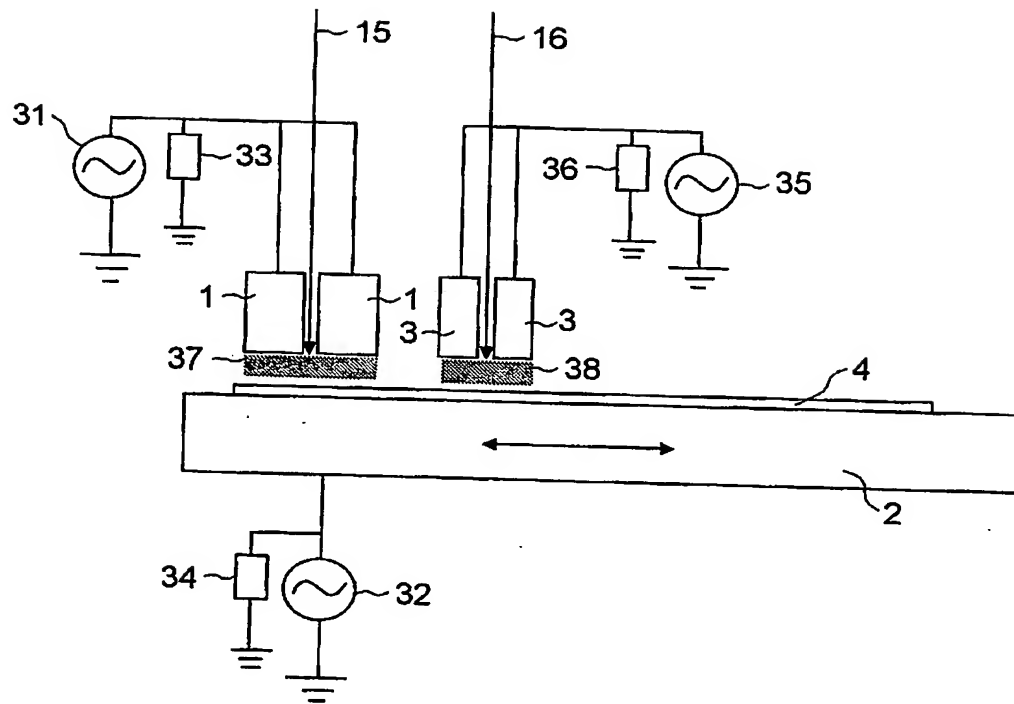
- 1, 3, 41, 43 印加電極
- 2, 42 移動架台電極
- 4 基材
- 5, 6, 55, 56 スリット
- 7 励起された薄膜形成性ガス
- 8 励起された酸化性ガス
- 9 支持台
- 10, 11 遮蔽羽根
- 13 放電ガス
- 15 薄膜形成性ガス供給パイプ
- 16 酸化性ガス供給パイプ
- 17 温度調節手段
- 44 スペーサー
- 46, 47 印加電極の巾
- P1 第1のプロセス
- P2 第2のプロセス
- G1 電極間ギャップ
- G2, G3 電極スリット間隙

【書類名】 図面

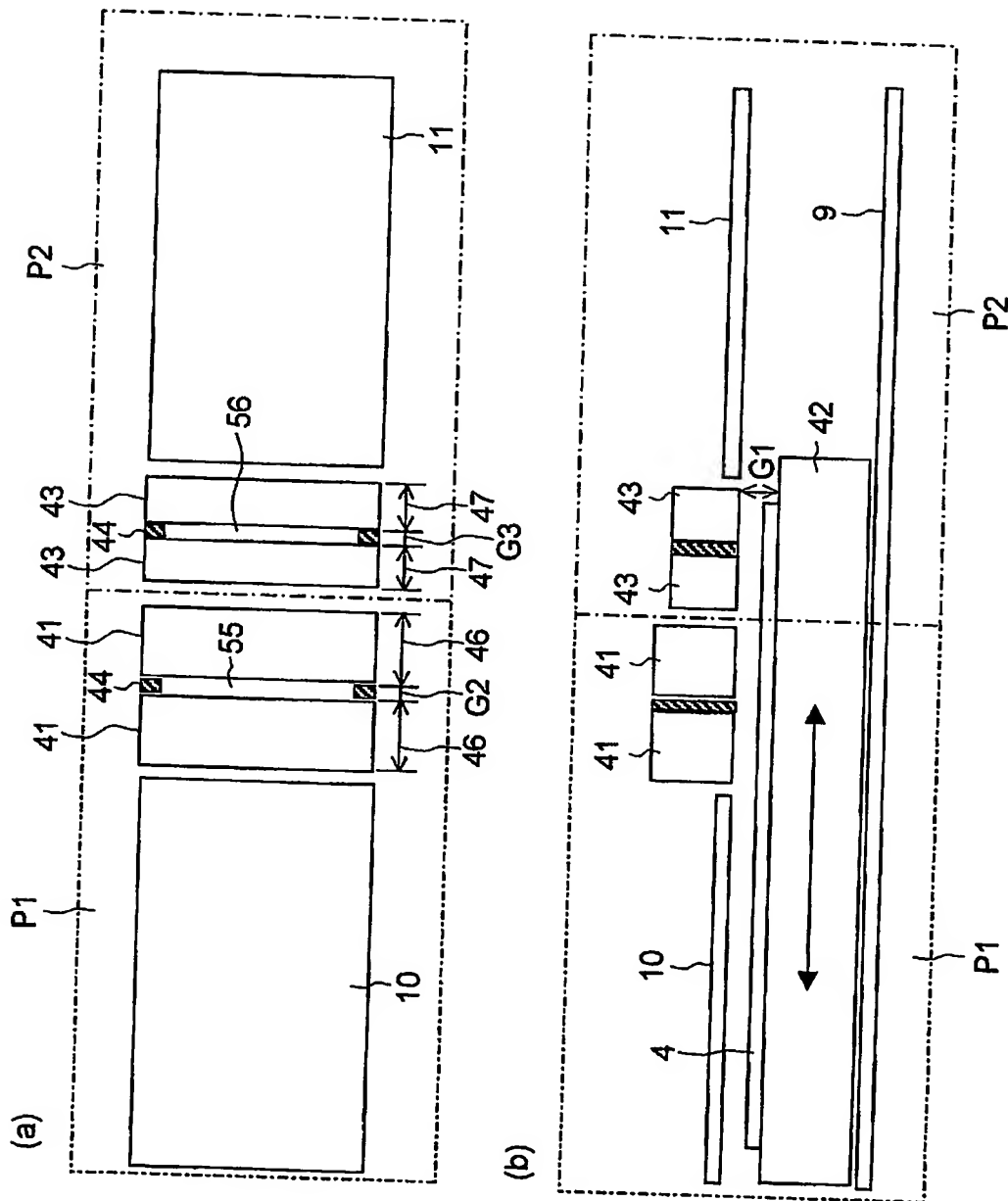
【図 1】



【図 2】



【図 3】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大気圧プラズマ法を用いて、透明性に優れ、電気伝導度が高く（比抵抗値が低く）、エッチング処理性に優れ、安定した透明導電膜の製造方法を提供することであり、更には窒素のような安価で且つ安全な放電ガスを用い、安定した透明導電膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 透明導電膜の製造方法において、少なくとも第1のプロセスと第2のプロセスを有し、第1のプロセスは膜形成性ガスを含有する第1のガス条件で、且つ、第1の放電条件で基材上に膜を堆積し、第2のプロセスは少なくとも酸化性ガスを含有する第2のガス条件に前記基材を晒すことを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-197799
受付番号	50301179444
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 7月16日

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**